This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

LEAN HOSPIT
MEDIC BRARY.
n No. 3
Classification Chem

THE FRANCIS A. COUNTWAY LIBRARY OF MEDICINE
HARVARD MEDICAL LIBRARY – BOSTON MEDICAL LIBRARY

MONATSHEFTE

FÜR

CHEMIE

UND

VERWANDTE TEILE ANDERER WISSENSCHAFTEN.

GESAMMELTE ABHANDLUNGEN AUS DEN SITZUNGSBERICHTEN DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

XXV. BAND.

Jahrgang 1904.

WIEN, 1904.
AUS DER KAISERLICH-KÖNIGLICHEN HOF- UND STAATSDRUCKEREI

IN COMMISSION BEI CARL GEROLD'S SOHN,
BUCHHÄNDLER DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

38 34

Inhalts-Verzeichnis.

Seite

Bauer F., Über die Einwirkung von Schwefelsäure auf Butan 1, 3-diol . 1

Silberstein A., Über die Kondensation von Isobutyrformaldol mit Malonsäure 12

Hemmelmayer F. v., Über die Einwirkung von Salpetersäure auf β-Resorcylsäure und einige Derivate der letzteren 21

Glaser E., Über die Einwirkung von Blausäure auf Methyloldimethylacetaldehyd 46

Ratz F., Über die Einwirkung der salpetrigen Säure auf die Amide der Malonsäure und ihrer Homologen (I. Abhandlung, I. Teil) 55

Zumpfe K., Über die Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf Butyronpinakon 124

Kohn M., Über einige Derivate des Diacetonalkamins 135

Cihlar M., Der synthetische Isopropylacetaldehyd und seine Kondensationsprodukte 149

Andreasch R. und **Zipser A.**, Über substituierte Rhodaninsäuren und deren Aldehydkondensationsprodukte (II. Mitteilung) 159

Donau J., Über die Bildung von Magneteisenstein beim Erhitzen von Eisen im Kohlensäurestrom 181

Herrmann P., Über die Einwirkung von Calciumhydroxyd auf Isobutyraldehyd 188

Zehenter J., Beiträge zur Kenntnis des Baryumuranylacetats und des Bleiuranylacetats sowie der daraus entstehenden Uranate 197

Silberberger R., Studien über die quantitative Bestimmung von Schwefelsäure 220

Kirchbaum F. M. A., Einwirkung von Pottasche auf Isobutyraldehyd . 249

Rix M., Über die Einwirkung von Wasser auf Trimethylenbromid und von Schwefelsäure auf Trimethylenglykol 267

Schmidt M. v., Zur Kenntnis der Korksubstanz (I. Mitteilung) 277

— Zur Kenntnis der Korsubstanz (II. Mitteilung) 302

Schreier A. und **Wenzel F.**, Über die Reaktionsfähigkeit substituierter Phloroglucine bei der Fluoronbildung 311

Liebschütz J. und **Wenzel F.**, Über das 5, 7-Dimethyl-8-Oxyfluoron . 319

Kadiera V., Über die Einwirkung von Schwefelsäure auf Butan 1, 3-diol 332

Seite

Scheuble R. und **Loebl E.**, Die Darstellung von Alkoholen durch Reduktion von Säureamiden. 1. Teil 341

Pastorovich P., Über die Selbstspaltung roher tierischer Fette (Vorläufige Mitteilung) 355

Cohn P. und **Blau A.**, Über substituierte Benzaldehyde (*o*-Chlor-*m*-nitrobenzaldehyd und Dimethyl-*o*-amidobenzaldehyd) 365

Taussig P. C., Über aromatische Oxamid- und Carbamidderivate . . . 375

Glogau A., Über die Konstitution der Phtalonmethylestersäure 391

Senft Em., Über den mikrochemischen Zuckernachweis durch essigsaures Phenylhydrazin. Mit 2 Tafeln 397

Henrich F. und **Wirth A.**, Über Stereoisomerie bei den Oximen des Dypnons (Diphenyl-1-Methylpropenons-3). (Mit 1 Textfigur) . . . 423

Fortner M., Über 2-Benzoylfluoren und über Reten 443

Langstein L., Die Kohlehydrate des Serumglobulins. II. Mitteilung) . . . 453

Ditmar R., Über eine Aufspaltung des Kautschukkolloidmoleküls und Umwandlung in einen zyklischen Kohlenwasserstoff (I. Mitteilung) 464

Meyer H., Zur Kenntnis der *o*-Benzoylbenzoesäure 475

— Über Diäthylanthranilsäure 487

— Über isomere Ester von *o*-Aldehydsäuren 491

Herzig J. und **Pollak J.**, Über die isomeren Pyrogallolather. II. Mitteilung) 501

Gröger M., Über die Chromate von Zink und Cadmium 520

Heinisch W. und **Zellner J.**, Zur Chemie des Fliegenpilzes (*Amanita muscaria* L.) 537

Donau J., Mikrochemischer Nachweis des Goldes mittels kolloidaler Färbung der Seidenfaser 545

Hemmelmayr F. v., Über das Opianin. III. Mitteilung 555

Kropatschek W., Über die quantitative Methoxylbestimmung. Mit 1 Textfigur 583

Ofner R., Beobachtungen über as-Benzylphenylhydrazin 592

Herzig J. und **Tscherne R.**, Über Galle- und Resiflavin 603

Ofner R., Zur Kenntnis einiger Reaktionen der Hexosen 611

Murmann E., Quantitative Versuche über die Darstellung des α-Phenylchinolins 621

Skraup Zd. H., Über die Hydrolyse des Caseins durch Salzsäure . . . 633

Wenzel F. und **Schreier A.**, Untersuchungen über die Konstitution des Tetramethylthioxyflavons 657

Wolfbauer H., Über das *p*-Tolylazimid 682

Ratz F., Über die Einwirkung der salpetrigen Säure auf die Amide der Malonsäure und ihrer Homologen. 1. Abhandlung. II. Teil 687

Billitzer J., Zum Begriffe der chemischen Valenz 745

Andreasch R., Über einige Phtalylderivate der α-Aminopropionsäure . . 774

Pomeranz C. und **Sperling F.**, Über das Lactucon 785

Lippmann E. und **Fritsch R.**, Studien in der Anthracenreihe. I. Über Dibenzylanthracen und seine Derivate 793

Seite

Herzig J. und **Pollak J.**, Über die isomeren Pyrogalloläther (III. Mitteilung) (Mit 2 Textfiguren) 808

Kohn M., Über Derivate des Diacedonalkamins (II. Mitteilung) 817

— Über Derivate des Diacetonalkamins (III. Mitteilung) 850

Franke A. und **Kohn M.**, Über eine kondensierende Wirkung des Magnesiumäthyljodides 865

Herzig J. und **Pollak J.**, Über Brasilin und Hämatoxylin (VIII. Mitteilung) 871

Skraup Zd. H. und **Zwerger R.**, Weitere Untersuchungen über die Cinchoninisobasen 894

Emich F., Notizen über einige Titan- und Zinnverbindungen 907

Donau J., Über die Färbung der Boraxperle durch kolloidal gelöste Edelmetalle 913

Fanto R., Zur Theorie des Verseifungsprozesses 919

Klimont J., Zusammensetzung des Fettes aus den Früchten der Dipterocarpus-Arten 929

Reich A., Über die Einwirkung von Säureamiden auf Aldehyde 933

Doht R., Studien über Monojodphenylharnstoffe (I. Mitteilung) (Mit 1 Textfigur) 943

Reich M., Über die Einwirkung von Acetamid auf Aldehyde und von Formamid auf Acetophenon 966

Pick H., Über die Kondensation von Diphensäureanhydrid mit Toluol . . 979

Grafe V., Untersuchungen über die Holzsubstanz vom chemisch-physiologischen Standpunkte 987

Bamberger M. und **Landsiedl A.**, Zur Chemie der Sellerie *(Apium graveolens)* (I. Mitteilung) 1030

Rainer J., Über das Aldol des synthetischen Isopropylacetaldehyds . . . 1035

Luksch A., Über einige neue Kondensationen von *o*-Aldehydcarbonsäuren mit Ketonen 1051

Weis E., Zur Kenntnis des Kondensationsproduktes aus Formisobutyraldol und Acetaldehyd 1065

Alexander Th., Über die Kondensation von Aminoaceton mit Benzaldehyd 1073

Scheuble R. und **Loebl E.**, Die Darstellung von Alkoholen durch Reduktion von Säureamiden (II. Teil) (Mit 1 Textfigur) 1081

Suida W., Über das Verhalten von Teerfarbstoffen gegenüber Stärke, Kieselsäure und Silikaten 1107

Kaas K., Zur Konstitution des β-*i*-Cinchonicins 1145

Ofner R., Einwirkung von sekundären asymmetrischen Hydrazinen auf Zucker (I. Abhandlung) 1153

Goldschmiedt G. und **Lipschitz A.**, Über isomere *o*-Ketonsäureester (Mit 2 Textfiguren) 1164

Meyer H., Über isomere Ester aromatischer Ketonsäuren 1177

— Über *αα'*-substituierte Pyridincarbonsäuren 1196

Seite

Meyer H., Über Esterifizierungen mittels Schwefelsäure (II. Mitteilung) (1 Textfigur) 1201

Kremann R., Über das Schmelzen dissoziierender Stoffe und deren Dissoziationsgrad in der Schmelze (Erster Teil) (Mit 11 Textfiguren) . 1215

— Über den Einfluß von Substitution in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte I (Mit 14 Textfiguren) 1271

— Über die additionellen Verbindungen des Nitrosodimethylanilins (Mit 6 Textfiguren) 1311

Über die Einwirkung von Schwefelsäure auf Butan-1, 3-diol

von

Friedrich Bauer.

Aus dem chemischen Laboratorium des Hofrates Prof. Ad. Lieben an der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. Oktober 1903.)

Einer Aufforderung des Herrn Hofrates Ad. Lieben entsprechend, untersuchte ich die Einwirkung von Schwefelsäure verschiedener Konzentration auf das dem Wurtz'schen Acetaldol entsprechende Butan-1, 3-diol. Da dieser Körper zu jenen 1, 3-Diolen gehört, in denen die beiden alkoholischen Ketten durch eine zwischen ihnen eingeschobene Kohlenwasserstoffgruppe voneinander getrennt sind, so darf man nach den von Lieben[1] aufgestellten Regeln erwarten, daß er durch Einwirkung verdünnter Schwefelsäure zunächst in Butan-1, 2-diol und weiterhin in *n*-Butyraldehyd und Methyläthylketon übergeführt werden würde. Außerdem konnte sich aus zwei Molekülen des 1, 3-Diols ein Doppeloxyd bilden.

Ich stellte das Acetaldol dar, indem ich in eine wässerige Lösung des Acetaldehyds (1:1) trockenes, gepulvertes Kaliumcarbonat eintrug, wobei sorgfältig geachtet wurde, daß die Temperatur nicht über +3° stieg; dann ließ ich das Ganze 12 bis 18 Stunden stehen, neutralisierte mit Salzsäure, zog die Flüssigkeit mit Äther aus und destillierte das Aldol nach Abnpfen des Äthers auf dem Wasserbade zwischen 75 bis 85° Vakuum bei einem Drucke von 20 *mm* ab (Ausbeute zirka

[1] Monatshefte für Chemie 23, p. 69 bis 70.

50 % des Acetaldehyds). Die Reduktion des Aldols zum Glykol erfolgte durch Eintragung der zweifachen berechneten Menge amalgamierten Aluminiumbleches in die wässerige Lösung des Aldols. Nachdem das Aluminium in das Hydroxyd verwandelt war, ließ ich von der Tonerde absaugen, dampfte die stark verdünnte Lösung im Vakuum zwischen 40 bis 50° ein und destillierte dann unter einem Drucke von 18 *mm* bei 114° das Glykol in einer Ausbeute von 50 bis 60 % des angewandten Aldols.

Versuche über die Art der Einwirkung von Schwefelsäure auf β-Butylenglykol.

10 *g* Glykol wurden mit der zirka vierfachen Menge 20prozentiger Schwefelsäure 10 Stunden am Rückflußkühler auf 100° erhitzt. Die ursprünglich farblose Flüssigkeit färbte sich stark gelb, während sich eine Schichte eines schwarzen, dickflüssigen, an den Wänden haftenden Öls, dessen Menge jedoch ganz und gar nicht der des aufgewandten Glykols entsprach, abschied. Dieselbe äußere Veränderung, nur der Quantität nach verschieden, erlitt das Glykol bei Behandlung mit Schwefelsäure im geschlossenen Rohre, wobei ich, um die günstigsten Bedingungen der Einwirkung festzustellen, die Temperatur von 100°, 120°, 140° mit einer Konzentration der Säure von 14 %, 16 %, 20 %, 24 % und einer Einwirkungsdauer von 3, 6, 10 Stunden variierte. Die Aufarbeitung erfolgte bei jedem Rohrinhalte besonders. Zuerst versuchte ich etwa vorhandene leicht flüchtige Öle durch Wasserdampfdestillation abzuscheiden. Tatsächlich gingen einige wenige Tropfen eines angenehm riechenden, schwach gelblichen, flüchtigen Öles über. Die wässerige Lösung, in welcher das harzige, dunkel gefärbte Öl ungelöst geblieben war, neutralisierte ich mit Ätzbaryt und schüttelte sie dann mit Äther aus, wobei sich die harzigen Teile außerordentlich leicht lösten. Zur vollständigen Ausätherung wurde die wässerige Lösung im Schacherlapparate 48 Stunden behandelt, und der Äther mit der durch Schütteln gewonnenen ätherischen Lösung der harzigen Bestandteile vereinigt. Der wässerige Rückstand ergab bei fraktionierter Destillation eine

geringe Menge eines hoch siedenden Körpers, welcher sich mit dem später aus der Ätherlösung gewonnenen als identisch erwies und, wie sich schließlich herausstellte, unverändertes Glykol war. Die Ätherlösung wurde nach Vertreibung des Äthers auf dem Wasserbade einer sorfältigen Fraktionierung unterworfen. Hiebei gingen zwischen 75 bis 85° einige Tropfen eines Öles, welches durch seinen Geruch an das bei der Destillation mit Wasserdampf erhaltene erinnerte, sowie eine größere Menge eines gelblichen, dickflüssigen Öles zwischen 200 bis 210°, bei der Destillation in einem Vakuum von 14 *mm* bei 112° über. Als Rückstand verblieben schwarze Harze in nicht unbeträchtlicher Menge, auf deren Untersuchung ich, da ich sie nicht destillieren konnte, verzichten mußte.

Bei der Elementaranalyse des bei 200° siedenden Körpers erhielt ich folgende Zahlen:

I. 0·2575 *g* Substanz ergaben 0·5007 *g* Kohlensäure und 0·2531 *g* Wasser.
II. 0·2887 *g* Substanz ergaben 0·5636 *g* Kohlensäure und 0·2923 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für ($C_4H_{10}O_2$)
	I.	II.	
C	52·99	53·24	53·33
H	10·93	11·25	11·11

Diese Resultate, der naheliegende Siedepunkt, sowie Farbe und Geruch zeigten hinlänglich, daß der vorliegende Körper mit dem Ausgangsprodukte, dem β-Butylenglykol, identisch ist.

Um eine vollständigere Einwirkung zu erhalten, ließ ich bei einer Temperatur von 180 bis 200° 15prozentige Säure 6 Stunden lang im Einschmelzrohr auf Glykol einwirken. Es schied sich diesmal eine dem in Reaktion getretenen Glykol nähernd gleiche Schichte eines schwarzbraunen Öls ab; die hren zeigten beim Öffnen einen nicht unbeträchtlichen Druck. e oben schwimmende Schichte wurde von der Säurelösung Scheidetrichter getrennt, mit sodahältigem Wasser sorgfältig

gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und fraktioniert. Es ging eine geringe Menge unter 100° über; da bei weiterem Erhitzen heftiges Stoßen und, wie an einem brenzlichen Geruch erkennbar war, eine geringe Zersetzung eintrat, so setzte ich die Destillation unter vermindertem Drucke fort. Nach langwieriger, genauer Fraktionierung gelang es mir, außer der angeführten geringen Menge bei gewöhnlichem Drucke unter 100° siedenden Öls, eine Fraktion zu erhalten, die bei einem Vakuum von 20 *mm* zwischen 98 und 105°, sowie eine, die bei demselben Drucke zwischen 195 und 200° überging. Es blieb noch ein ziemlich bedeutender Rückstand einer harzartigen schwarzen Masse zurück, welche ich auch bei einem Vakuum von 11 *mm* nicht destillieren konnte und auf deren Untersuchung ich daher verzichten mußte.

Um eine günstigere Ausbeute an niedrig siedendem Produkte zu erhalten, variierte ich die Einwirkung der Schwefelsäure auf das Glykol in der Weise, daß ich eine nur 8 Gewichtsprozente enthaltende Säure und zwar das dreifache Volumen des angewandten Glykols, 6 Stunden bei einer Temperatur von 190° zur Einwirkung brachte. Und diese Kombination erwies sich tatsächlich als die günstigste, indem bei sonst gleichbleibendem Verlaufe der Reaktion eine größere Menge niedrig siedender Produkte erhalten wurde.

Untersuchung der niedrig siedenden Produkte.

Dieselben wurden über Chlorcalcium getrocknet und sorgfältigst fraktioniert. Aber trotz aller Bemühungen gelang es mir nicht, innerhalb 75 und 85° einen konstanten Siedepunkt zu erhalten. Der Körper war wasserhell, dünnflüssig, leicht flüchtig und hatte einen scharfen, beinahe unangenehmen Geruch. Er war in Wasser wenig, in Äther leicht löslich, mit Wasserdämpfen flüchtig.

Die Elementaranalyse gab folgende Zahlen:

I. 0·091 *g* Substanz gaben 0·2212 *g* Kohlensäure und 0·0935 *g* Wasser.

II. 0·1441 *g* Substanz gaben 0·3509 *g* Kohlensäure und 0·1471 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für (C_4H_8O)
	I.	II.	
C.....	66·3	66·41	66·67
H.....	11·41	11·34	11·11

Prof. Lieben vermutete, daß hier ein Gemenge zweier oder mehrerer im Siedepunkte nahestehender, isomerer Körper vorliege, und zwar könnten Normalbutyraldehyd, Methyläthylketon und der entsprechende Alkohol der Allylreihe, welchen allen dreien die Formel C_4H_8O entspricht, in Betracht kommen.

Ein Versuch über das Verhalten gegen Brom zeigte jedoch, daß hier nur gesättigte Verbindungen vorlagen. Denn sowohl bei der Eintragung von Brom in eine Schwefelkohlenstofflösung des Körpers als auch bei äußerst vorsichtigem Zusatze von Bromwasser trat in der Kälte bei dem ersten Tropfen bleibende Braunfärbung ein. Ein ungesättigter Alkohol war also nicht vorhanden.

Über die Anwesenheit von Normalbutyraldehyd und Methyläthylketon konnte die Oxydation Aufschluß geben.

Oxydation des Gemenges C_4H_8O.

Falls die Annahme, daß ein Aldehyd und ein Keton vorliege, richtig war, konnte die Eigenschaft des Silberoxydes, Aldehyde leicht zu oxydieren und mit der entstandenen Säure ein Silbersalz zu geben, Ketone jedoch wenig oder gar nicht anzugreifen, bei der Trennung der beiden Körper große Vorteile bieten.

Es wurden 5 *g* Substanz mit der ungefähr fünffachen berechneten Menge Silberoxyd und zirka 100 *g* Wasser versetzt und 3 Stunden unter Rückflußkühlung auf dem Wasserbade erhitzt. Schon äußerlich zeigte es sich, daß wenigstens ein Teil der Substanz oxydiert worden war, indem eine reichliche Ausscheidung reduzierten Silbers einen schönen Metallspiegel ı der Kolbenwand bildete. Ich destillierte direkt bis auf ıgefähr die Hälfte der Flüssigkeitsmenge ab; im Destillat ınnte man deutlich einen ketonartigen Geruch wahrnehmen. ɜr Destillationsrückstand wurde auf dem Wasserbade noch

ein wenig eingeengt, heiß filtriert und dann in einer großen Krystallisierschale auskrystallisieren gelassen. Die sich ausscheidenden Silbersalzkrystalle wurden auf einer Tontasse und hierauf im Vakuum getrocknet und dann analysiert.

I. 0·1214 *g* Silbersalz gaben 0·0675 *g* Silber.
II. 0·1955 *g* Silbersalz gaben 0·1085 *g* Silber.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_4H_7O_2Ag$
	I.	II.	
Ag	55·57	55·49	55·38

Aus der Bildung von buttersaurem Silber geht hervor, daß das Gemenge Normalbutyraldehyd enthielt, der durch die Oxydation in Buttersäure verwandelt worden war.

Um auch das Methyläthylketon nachzuweisen, unterzog ich das erste Destillat vom Silberoxyd einer Oxydation durch Chromsäure, durch welche Methyläthylketon glatt in 2 Moleküle Essigsäure gespalten wird. Nachdem 8 Stunden mit Kaliumbichromat und verdünnter Schwefelsäure erhitzt worden war, destillierte ich die gebildete organische Säure mit Wasserdampf über. Es war ein deutlicher Essigsäuregeruch wahrnehmbar. Das Destillat wurde eine Stunde mit Silbercarbonat gekocht und heiß in eine Krystallisierschale filtriert. Sofort beim Erkalten schieden sich ziemlich reichlich weiße Krystalle aus, welche ich nach dem Trocknen analysierte.

I. 0·1053 *g* Silbersalz gaben 0·0676 *g* Silber.
II. 0·1887 *g* Silbersalz gaben 0·1214 *g* Silber.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_2H_3O_2Ag$
	I.	II.	
Ag	64·18	64·13	64·67

Aus vorstehenden Oxydationsversuchen kann man wohl mit sehr großer Wahrscheinlichkeit schließen, daß das zwischen 75 und 85° übergehende Gemenge aus Normalbutyraldehyd und Methyläthylketon besteht, welche beide im Sinne der

Lieben'schen Regeln, wie schon eingangs angedeutet, aus dem β-Butylenglykol $CH_3—CH(OH)—CH_2—CH_2(OH)$ unter Austritt von je einem Molekül Wasser entstanden sind.

$$CH_3.CHOH.CH_2.CH_2OH \rightarrow$$

$$CH_3.CH_2.CHOH.CH_2OH \rightarrow CH_3.CH_2.CH_2.C\begin{matrix}\diagup O \\ \diagdown H\end{matrix}$$

$$\text{oder } CH_3.CH_2.CO.CH_3.$$

Untersuchung der im Vakuum zwischen 98 und 105° siedenden Substanz.

Dieser Körper, der die Hauptmenge der Endprodukte bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf das Glykol bildete, ist gelb gefärbt, besitzt einen schwachen, nicht unangenehmen Geruch, ist in Wasser schwer, in Äther leicht löslich und geht im Vakuum von 20 *mm* zwischen 98 und 105°, bei gewöhnlichem Druck unter geringer Zersetzung bei 175 bis 185° über.

Die Elementaranalyse ergab folgende Zahlen:

I. 0·1147 *g* Substanz ergaben 0·321 *g* Kohlensäure und 0·1139 *g* Wasser.
II. 0·1265 *g* Substanz ergaben 0·3541 *g* Kohlensäure und 0·1246 *g* Wasser.
III. 0·1905 *g* Substanz ergaben 0·5327 *g* Kohlensäure und 0·1927 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für ($C_8H_{14}O$)
	I.	II.	III.	
C	76·34	76·34	76·27	76·19
H	11·03	10·94	11·24	11·11

Nach diesen Resultaten konnte dem Körper die Molekularformel $C_8H_{14}O$, $C_{16}H_{28}O_2$ u. s. w. zukommen.

Bei der Bestimmung der Dampfdichte nach dem Verfahren
ı Bleier und Kohn fand ich bei der Vergasung einer
bstanzmenge von 0·0579 *g* im evakuierten Raume in einem
parate, dessen Konstante 885 betrug, bei Benützung von
lol (Siedepunkt 140°) als Heizflüssigkeit eine Druckerhöhung

von 400 *mm* unter Anwendung eines Paraffindifferentialmanometers. Dies entspricht nach der Formel $M = \frac{s}{p} C$ (wobei M = Molekulargewicht, s = Substanz, p = Druckerhöhung, C = Konstante bedeutet) einem Molekulargewichte von 129. Berechnet für $C_8H_{14}O \rightarrow 126$.

Dieser Körper war also aus β-Butylenglykol durch Zusammentreten zweier Moleküle unter Austritt von 3 Molekülen Wasser entstanden.

Über die genaue Konstitution geben folgende Versuche Aufschluß.

Verhalten des Körpers $C_8H_{14}O$ gegen Brom.

Ein mit einer geringen Menge in Schwefelkohlenstoff gelöster Substanz ausgeführter Versuch zeigte eine lebhafte Bromaddition. Um zu erkennen, ob eine oder zwei doppelte Bindungen vorhanden sind, ließ ich zu 0·2749 *g* Substanz aus einer gewogenen Brompipette vorsichtig Brom bis gerade zur Sättigung zufließen. Durch Rückwägen der Pipette fand ich, daß 0·3501 Br addiert worden waren. Entsprechend der Addition von 2 Br wurde für die angewandte Substanzmenge eine Addition von 0·3489 Br berechnet. Der Körper $C_8H_{14}O$ ist also ungesättigt und enthält eine doppelte Bindung.

Verhalten des Körpers $C_8H_{14}O$ gegen Zinkäthyl.

Da nach der in demselben Laboratorium ausgeführten Arbeit von Granichstädten und Werner Zinkäthyl auf Verbindungen, in denen der Sauerstoff in Form eines Brücken-O gebunden ist, nicht einwirkt, konnte der Verlauf der Reaktion zwischen Zinkäthyl und meinem Körper lehrreich für die Art der Sauerstoffbindung sein.

Ich brachte also zirka 2 *g* der Substanz in ein sorgfältig getrocknetes Einschmelzrohr und fügte in einer Kohlensäureatmosphäre ungefähr 5 *g* Zinkäthyl hinzu, worauf das Rohr zugeschmolzen wurde. Es zeigte sich sofort durch eine reichliche Ausscheidung eines festen weißen Körpers, daß eine Einwirkung stattfand. Nach 48 Stunden wurde das Rohr unter Zuleitung von Kohlensäure geöffnet, ein bereit gehaltener,

doppelt gebohrter Kork aufgesetzt, in dessen einer Öffnung ein Tropftrichter, in der anderen ein Abzugrohr befestigt war. Beim Eintropfen von Wasser trat nun eine geringe Bildung von Äthan ein, ein Zeichen, daß der größte Teil des Zinkäthyls in Reaktion getreten war. Das gebildete Zinkhydroxyd wurde durch verdünnte Schwefelsäure gelöst, die Flüssigkeit mit Äther ausgeschüttelt, die ätherische Lösung abgehoben, getrocknet und am Wasserbade vom Äther befreit. Es blieb eine geringe Menge eines dunkelgelb gefärbten, übelriechenden Öls übrig, welches bei ungefähr 170° überging und das Einwirkungsprodukt von Zinkäthyl auf den Körper $C_8H_{14}O$ darstellte, auf dessen Untersuchung ich wegen der schlechten Ausbeute jedoch verzichten mußte. So viel ging aber aus diesem Versuche mit Sicherheit hervor, daß eine Bindung des Sauerstoffatoms an zwei C ausgeschlossen ist.

Darstellung des Oxims.

Da der Körper eine ammoniakalische Silbernitratlösung reduzierte und einen Silberspiegel lieferte, lag die Vermutung nahe, daß er ein Aldehyd sei. Ich versuchte also, sein Oxim darzustellen.

Zu diesem Zwecke löste ich die berechnete Menge Hydroxylaminchlorhydrat mit der doppelten Menge Natriumcarbonat in möglichst wenig Wasser, fügte zu dieser Lösung zirka 4 *g* des Aldehyds unter Zusatz von etwas Alkohol hinzu, ließ über Nacht stehen und erhitzte dann noch ungefähr 6 Stunden unter Rückflußkühler. Aus der wässerigen Lösung wurde dann das gebildete Oxim mittels Äther aufgenommen, über Chlorcalcium getrocknet und der Äther abdestilliert. Das zurückbleibende Oxim, welches bei 180° überging, bildete eine gelbe, stark riechende Flüssigkeit.

Eine Stickstoffbestimmung, welche nach Dumas vorgenommen wurde, ergab:

Substanzmenge $= s = 0{\cdot}1733\,g$.

Barometerstand $= b = 746\,mm$.

Temperatur $= t = 17\,^0/_0$.

Stickstoffvolumen, abgelesen bei $t°$ und $b\,mm = v = 3\,cm^3$.

Diesem Stickstoffvolumen entspricht unter den angeführten Verhältnissen ein Prozentgehalt an Stickstoff: $p = 9{\cdot}4\%$ N. Berechnet wurde für das Oxim $C_8H_{14}N.OH$ $p = 9{\cdot}93\%$ N.

Über die Konstitution des Körpers $C_8H_{14}O$ sich auszusprechen, wäre verfrüht. Er könnte aus 2 Molekülen Butan-1,3-diol unter Austritt von 3 Molekülen Wasser, oder durch Kondensation aus Normalbutyraldehyd oder aus Methyläthylketon entstanden sein. Erst weitere Versuche könnten darüber entscheiden.

Untersuchung des bei 200° (im Vakuum von 20 *mm*) siedenden Körpers.

Der Körper bildet eine grünlich gefärbte Flüssigkeit, ist fast geruchlos, dickflüssig, in Wasser unlöslich, in Äther und Alkohol hingegen leicht löslich und kann bei gewöhnlichem Drucke nicht ohne Zersetzung destilliert werden.

Durch seine Verbrennung erhielt ich folgende Zahlen:

I. 0·1219 *g* Substanz ergaben 0·3591 *g* Kohlensäure und 0·1191 *g* Wasser.

II. 0·1544 *g* Substanz ergaben 0·4543 *g* Kohlensäure und 0·1567 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{12}H_{20}O$
	I.	II.	
C	80·34	80·25	80
H	10·85	11·28	11·11

Der Körper könnte also durch Vereinigung von 3 Molekülen des Glykols unter Austritt von 5 Molekülen Wasser oder vielleicht durch Kondensation aus Normalbutyraldehyd oder aus Methyläthylketon entstanden sein.

Um den Grad der Sättigung festzustellen, ließ ich unter Kühlung vorsichtig einen Tropfen Brom zufließen. Es trat sofort bleibende Braunfärbung auf, die Verbindung ist also eine gesättigte.

Der Versuch, ein Oxim darzustellen, führte zu einem negativen Resultate.

Wegen der geringen Materialmenge, die mir zur Verfügung stand, mußte ich auf anderweitige Versuche, die zur Klarstellung der Konstitution führen konnten, verzichten.

Am Schlusse meiner Arbeit erfülle ich eine angenehme Pflicht, indem ich meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Hofrat Prof. Adolf Lieben für die Teilnahme und freundliche Unterstützung meinen tiefgefühlten Dank ausspreche sowie Herrn Dr. Cäsar Pomeranz für die liebenswürdige Förderung meiner Arbeit bestens danke.

MOLEAN HOSPITAL MAY 20 1905

Über die Kondensation von Isobutyrformaldol mit Malonsäure

von

Dr. **Arthur Silberstein.**

Aus dem chemischen Laboratorium des Hofrates Prof. Ad. Lieben an der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 2. Juli 1903.)

Durch Kondensation von Acet- und Propionaldehyd mit Malonsäure war Komnenos im Jahre 1883[1] zu ungesättigten einbasischen Säuren gelangt; ebenso führte ein Versuch, Isobutyraldehyd mit Malonsäure zu kondensieren, ausgeführt von Braun im Jahre 1896,[2] zu günstigen Resultaten, indem dieser eine Isohexensäure und eine Oxyisocapronsäure sowie das Lacton der letzteren erhielt.

Einer Anregung des Herrn Dr. Pomeranz folgend, stellte ich mir die Aufgabe, Malonsäure auf das Isobutyrformaldol einwirken zu lassen und die Reaktionsprodukte zu untersuchen.

Das Isobutyrformaldol,

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \!\!>\! C \!<\!\! \begin{matrix} CH_2.OH \\ CHO, \end{matrix}$$

von Wessely[3] zuerst dargestellt, ist leicht aus Isobutyraldehyd und Formaldehyd durch Schütteln beider mit Pottasche in einer dickwandigen Flasche zu erhalten. Ich verwendete zu

---

[1] Komnenos, Annalen, 218, S. 166.

[2] Braun, Monatshefte für Chemie, 1896, S. 207.

[3] Wessely, Monatshefte für Chemie, 1900, S. 216.

meinen Versuchen das durch Umkrystallisieren aus der zehnfachen Menge warmen Wassers gereinigte Produkt. Von diesem erhitzte ich 30 *g* mit der gleichen Menge Malonsäure 8 Stunden am Wasserbade und verwendete als Kondensationsmittel Eisessig (13 *g*), dem ich 10% Essigsäureanhydrid zusetzte.

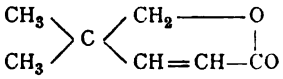
Da ich aber fast das ganze Ausgangsmaterial unverändert zurück erhielt, bediente ich mich bei einem zweiten Versuche eines anderen Kondensationsmittels, nämlich des alkoholischen Ammoniaks, geleitet durch eine Arbeit Knoevenagel's,[1] der aromatische Aldehyde mit Malonsäure durch Ammoniak kondensiert und sehr gute Ausbeuten an ungesättigten Säuren erhalten hatte.

Ich nahm 25 *g* Aldol, 25 *g* Malonsäure (molekulare Mengen), vermengte die beiden festen Körper und übergoß das Gemenge in einem Kolben mit 63 *g* alkoholischem Ammoniak von 6·5 prozentigem Gehalte, so daß also ein Molekül NH_3 auf ein Molekül Malonsäure kam. Der Alkohol wurde sofort abgedampft, das Reaktionsgemisch noch etwa eine Stunde am Wasserbade erwärmt, wobei ziemliche CO_2-Entwicklung und das Auftreten eines eigenartigen Fruchtgeruches, der später wieder verschwand, zu bemerken waren.

Nach Beendigung der Reaktion hatte ich im Kolben einen schwach grünlichgelb gefärbten Brei, der aus einem dicklichen Sirup und darin verteilten feinen, weißen Nädelchen bestand.

Ich nahm das Ganze in Wasser auf und ließ die Flüssigkeit aus einem Büchner'schen Trichter absaugen, wobei ich mit wenig Wasser nachwusch. Auf dem Filter blieb ein rein weißer, in Nadeln krystallisierter Körper, den ich nun einer näheren Untersuchung unterzog. Das Filtrat behandelte ich besonders nach der weiter unten folgenden Beschreibung.

Das Lacton der 4-Dimethylmethylol-Croton-1-säure.



Der erwähnte Körper ist in Äther, warmem Alkohol, wefelkohlenstoff, Benzol löslich, verhält sich, in Alkohol

[1] Knoevenagel, Berl. Ber., 1898, 3, S. 2596.

gelöst, gegen Lackmus neutral und zeigt einen Schmelzpunkt von 177°. Da sich dieses Reaktionsprodukt bei längerem Kochen in Kalilauge und in CS_2-Lösung Brom addierte, vermutete ich, daß ein ungesättigtes Lacton vorliege. Ich reinigte es durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus warmem Alkohol und ließ es dann im Vakuum über H_2SO_4 stehen.

Die Analyse ergab:

I. 0·2243 *g* Substanz gaben 0·5477 *g* CO_2 und 0·1630 *g* H_2O.
II. 0·2101 *g* Substanz gaben 0·5117 *g* CO_2 und 0·1542 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_7H_{12}O_3$
	I	II	
H	8·15	8·23	7·83
C	66·59	66·42	66·66

Eine mit dem Beckmann'schen Apparate ausgeführte kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung, wobei ich Benzol als Lösungsmittel verwendete, ergab folgende Werte:

		Berechnet für	
I	II	$C_7H_{12}O_3$	$2\,C_7H_{12}O_3$
258·57	259·50	126	252

Hieraus geht hervor, daß das Lacton wie das Isobutyrformaldol, dimolekular ist.

Durch Kochen mit Ätzbaryt am Rückflußkühler versuchte ich nun das mutmaßliche Lacton aufzuspalten und so zu einem Ba-Salze der entsprechenden Oxysäure zu gelangen. Das überschüssige $Ba(OH)_2$ wurde durch Einleiten von CO_2 ausgefällt und $BaCO_3$ abfiltriert. Beim Abdunsten der Lösung im Vakuum über Schwefelsäure hinterbleibt ein amorphes weißes Salz. Dasselbe wurde zwischen Filterpapier abgepreßt und bei 105° zum konstanten Gewichte getrocknet.

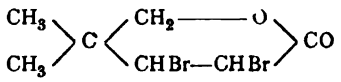
0·743 *g* Salz gaben 0·398 *g* $BaSO_4$.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_{11}O_3{}_2Ba$
Ba	31·53	32·45

Hierauf schritt ich zur Darstellung des Bromadditionsproduktes.

Das Dibromlacton.



Zu einer gewogenen Menge Lacton, die in wenig Schwefelkohlenstoff gelöst war, ließ ich unter Eiskühlung aus einer gewogenen Brompipette Brom zufließen. Die addierte Menge Brom entsprach ziemlich genau der berechneten:

0·225 *g* Lacton erfordern 0·285 *g* Br zur Sättigung; gebraucht wurden 0·2886 *g* Br.

Der Schwefelkohlenstoff wurde sodann im Vakuum abdunsten gelassen, wobei sich das Dibromlacton in fester Form abschied. Es war in ungereinigtem Zustande schwach gelb gefärbt. Ich preßte es zwischen Filtrierpapier ab und ließ es aus Benzol umkrystallisieren, wobei es sich in farblosen Krystallen abschied, die sich im Tageslichte bald violett färbten. Es zeigte einen Schmelzpunkt von 152° (Zersetzung?).

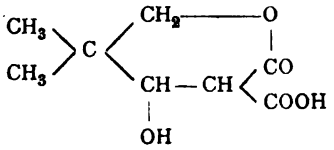
Eine Halogenbestimmung nach Carius gab folgendes Resultat:

0·212 *g* Bromadditionsprodukt gaben 0·2759 *g* AgBr.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_{10}O_2Br_2$
Br	55·37	55·96

Die Lactonsäure der (1-Oxy-2, 2-Dimethyl-2-Methylol-) Äthylmalonsäure.



Wie eingangs erwähnt wurde, erhielt ich nach der Kondensation zunächst einen Krystallbrei, aus dem ich durch

Filtration das feste Lacton gewann. Das Filtrat wurde stark bis zur Sirupdicke eingedampft, dann im Vakuum über Schwefelsäure stehen gelassen. Nach zwei Tagen war der Sirup zu einer klebrigen Krystallmasse erstarrt. Eine Probe hievon, mit Kalilauge erhitzt, gab starke Ammoniakentwicklung, woraus ich auf das Vorhandensein eines Ammonsalzes schloß.

Das Ganze wurde in verdünnter Schwefelsäure aufgenommen und dann wiederholt mit Äther ausgezogen. Der Äther wurde abdestilliert und aus der zurückbleibenden, stark sauer reagierenden Flüssigkeit schieden sich beim Stehen die Nacht über sehr schöne Krystalldrusen aus.

Dieser Körper, der bei 82° schmilzt, ist in Wasser und Äther löslich. Die wässerige Lösung reagiert stark sauer. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt war starke CO_2-Entwicklung zu bemerken. Aus der wässerigen Lösung scheiden sich rein weiße, glänzende, sternförmig angeordnete Nadeln aus, welche, sorgfältig getrocknet, bei der Verbrennung folgendes Resultat lieferten:

0·2965 *g* Substanz gaben 0·5520 *g* CO_2 und 0·1698 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_{12}O_5$
H	6·42	6·38
C	50·77	51·06

Ca-Salz der zweibasischen (1-Oxy-2, 2-Dimethyl-2-Methylol-) Äthylmalonsäure.

Die wässerige Lösung der Säure wurde mit gefälltem $CaCO_3$ übersättigt und so lange gekocht, bis sie alkalische Reaktion zeigte. Das überschüssige $CaCO_3$ wurde in der Hitze abfiltriert und die klare Lösung im Vakuum über Schwefelsäure abdunsten gelassen.

Schon nach mehreren Stunden schied sich das Salz in schönen weißen, seidenglänzenden Nadeln aus. Ich goß die Mutterlauge ab und ließ das Ca-Salz in drei Fraktionen auskrystallisieren, die jedoch in ihrem Äußeren schon einander ähnlich waren.

Die Analyse ergab:

0·6305 *g* zwischen Filtrierpapier ausgepreßtes und am Tonteller getrocknetes Salz verloren im Toluolbade 0·1435 *g* H_2O; daraus berechnen sich vier Moleküle H_2O.

I. Fraktion.

0·487 *g* im Toluolbade getrocknetes Salz ergaben 0·11495 *g* CaO.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_{12}O_6Ca$
Ca.....	16·86	16·39

III. Fraktion.

0·416 *g* im Toluolbade getrocknetes Salz ergaben 0·09855 *g* CaO.

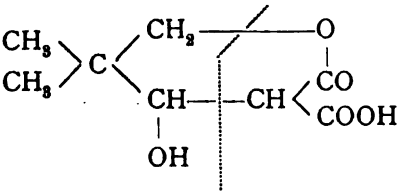
In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_{12}O_6Ca$
Ca.....	16·92	16·39

Konstitutionsbeweis der Säure.

Wenn der Säure tatsächlich die beigelegte Formel zukommt, so muß sie beim Erhitzen unter CO_2- und H_2O-Abspaltung in das oben beschriebene Lacton übergehen, ähnlich wie die von Braun aus Isobutyraldehyd und Malonsäure erhaltene Säure durch CO_2- und H_2O-Abspaltung übergeht in das entsprechende Lacton.

Ferner muß sie bei Oxydation, wenn 3 O auf ein Molekül Säure kommen, Dimethylmalonsäure liefern.



Zunächst versuchte ich also, die Säure durch Erhitzen in das Lacton überzuführen. 1 *g* Säure wurde in einem Röhrchen im Ölbade auf 110° erhitzt, bis die CO_2-Entwicklung aufgehört hatte. Den zurückbleibenden Körper nahm ich in warmem Alkohol auf, aus dem das Lacton in den bekannten Nädelchen auskrystallisierte. Es zeigte, getrocknet, einen Schmelzpunkt von 177°. Eine Verbrennung ergab ein befriedigendes Resultat.

Oxydation der Säure.

10 *g* der Säure wurden in 500 *g* Wasser bis zur stark alkalischen Reaktion mit KOH versetzt und dazu unter Kühlung mit kaltem Wasser und fortwährendem Umschütteln 16·5 *g* $KMnO_4$ in zweiprozentiger Lösung langsam zutropfen gelassen, also 3 O kamen auf ein Molekül Säure. Jeder einfallende Tropfen entfärbte sich sofort. Nachdem vom Braunstein abfiltriert war, wurde die klare Lösung, die stark alkalisch reagierte, mit verdünnter H_2SO_4 neutralisiert und auf ein kleines Volum abgedampft. Hierauf wurde sie im Schacherlapparate ausgeäthert, der Äther abdestilliert. Es hinterblieb ein weißer krystallinischer Körper, der in wässeriger Lösung sauer reagierte. Durch Kochen mit $CaCO_3$, Filtrieren und Eindunsten der Lösung im Vakuum stellte ich das Kalksalz dar, das ich fraktioniert krystallisieren ließ.

I. Fraktion.

0·3132 *g* im Toluolbade getrocknetes Salz ergaben 0·12685 *g* CaO.

In 100 Teilen:	Gefunden	Berechnet für $CH_2\langle^{COO}_{COO}\rangle Ca$
Ca	28·93	28·16

Letzte Fraktion.

0·4534 *g* im Toluolbade getrocknetes Salz ergaben 0·15165 *g* CaO.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\!\begin{matrix}COO\\COO\end{matrix}\!\!>\!Ca$
Ca	23·89	23·52

Während also die eine Endfraktion Werte gibt, die der Dimethylmalonsäure entsprechen, nähern sich die der zweiten der Malonsäure.

Um das Calciumsalz der Dimethylmalonsäure von dem etwa in geringer Menge beigemengten Salze der Malonsäure möglichst vollkommen zu trennen, laugte ich ersteres mit kaltem Wasser aus, worin ja malonsaures Ca nur sehr schwer löslich ist. Nach dem Filtrieren versetzte ich das Filtrat mit verdünnter H_2SO_4, um die Dimethylmalonsäure frei zu machen.

Hierauf zog ich im Schacherlapparate mit Äther aus. Nach dem Verjagen des Äthers hinterblieb ein weißer krystallinischer Körper, der im zugeschmolzenen Röhrchen einen Schmelzpunkt von 185° zeigte. Beim Erhitzen trat der bekannte Isobuttersäuregeruch unter gleichzeitiger Entwicklung von CO_2 auf.

Eine Verbrennung des aus Wasser umkrystallisierten und über H_2SO_4 im Vakuum getrockneten Körpers ergab folgendes Resultat:

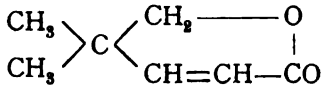
0·2471 *g* Substanz ergaben 0·41016 *g* CO_2 und 0·13424 *g* H_2O.

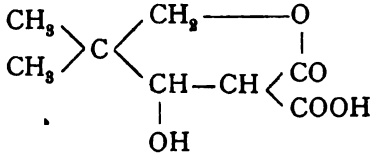
In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $(CH_3)_2.C.(COOH)_2$
C	45·27	45·45
H	6·09	6·06

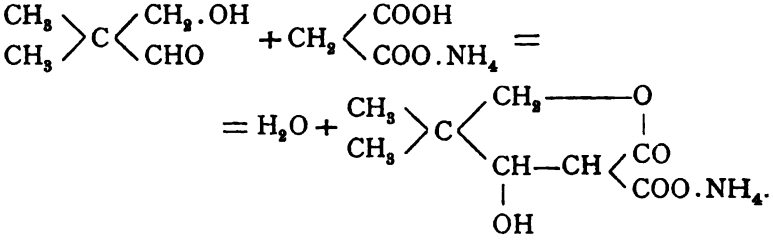
Somit erscheint die Bildung von Dimethylmalonsäure bei der Oxydation der Lactonsäure erwiesen.

Nach den ausgeführten Versuchen entstehen also im ...en zwei Körper bei der Kondensation von Isobutyrform...l mit Malonsäure:

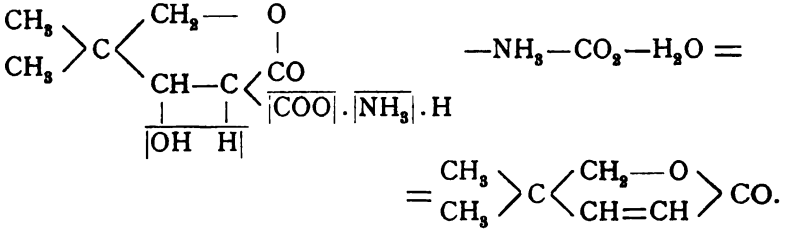
I. 

II. 

Die ursprüngliche Reaktion zwischen dem Aldole (ein Molekül), der Säure (ein Molekül) und Ammoniak (ein Molekül) dürfte wohl im Sinne der Gleichung verlaufen:



Ein Theil dieses Ammonsalzes geht dann unter Abspaltung von NH_3, CO_2 und H_2O über in das Lacton:



Es sei mir noch gestattet, dem Herrn Hofrate Lieben sowie Herrn Dr. Pomeranz für die mir im Laufe der Arbeit erteilten Ratschläge meinen besten Dank auszusprechen.

Über die Einwirkung von Salpetersäure auf β-Resorcylsäure und einige Derivate der letzteren

von

Franz v. Hemmelmayr.

Aus dem chemischen Laboratorium der Landesoberrealschule in Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 22. Oktober 1903.)

Allgemeiner Teil.

Nitroderivate von Dioxybenzoesäuren sind nur bei der Protokatechusäure und α-Resorcylsäure, beziehungsweise deren Äthersäuren bekannt.

Nachdem ich zur Durchführung einiger hier nicht näher zu beschreibender, bisher auch leider erfolgloser Versuche Nitro-, beziehungsweise Amido-β-Resorcylsäure benötigte, so habe ich vorerst die Einwirkung von Salpetersäure auf die β-Resorcylsäure studiert.

Die Einwirkung der Salpetersäure verläuft, wie ja auch zu erwarten, je nach der Konzentration etwas verschieden. Salpetersäure von der Dichte 1·4 wirkt in der Kälte gar nicht auf die β-Resorcylsäure ein; wird aber die Reaktion durch gelindes Erwärmen eingeleitet, so geht sie dann von selbst weiter. Als Reaktionsprodukte entstehen Mononitro-β-Resorcylsäure und Styphninsäure, die durch Krystallisation aus Wasser getrennt werden können. Durch Zusatz von rauchender Salpeter-

re zur Säure von der Dichte 1·4 (am besten im Verhältnisse

3) kann man die Reaktion schon bei gewöhnlicher Tempe-

ur einleiten; die Reaktionsprodukte bleiben die gleichen.

uchende Salpetersäure allein erzeugt andere, bisher noch

nicht näher untersuchte Verbindungen, ebenso auch heiße verdünnte Salpetersäure.

Die Mononitro-β-Resorcylsäure ist eine dreibasische Säure, denn sie liefert drei Reihen von Salzen. Von diesen Salzen sind aber nur die primären und sekundären beständig; die tertiären werden schon durch Kohlensäure zerlegt.

Die Darstellung der unlöslichen primären Salze geschah in der Weise, daß die Lösung des primären Ammoniumsalzes, das durch Eindunsten einer ammoniakalischen Lösung der Säure zur Trockene erhalten wird, mit der betreffenden Metallsalzlösung gefällt wurde. Dargestellt wurden das Baryum- und das Silbersalz. Die sekundären unlöslichen Salze entstehen durch Fällung einer überschüssiges Ammoniak enthaltenden, ammoniakalischen Lösung der Säure mit der Lösung des betreffenden Metallsalzes; auch hier wurden das Baryum- und das Silbersalz näher untersucht. Die Alkalisalze der Säure wurden entweder durch Fällung der alkoholischen Säurelösung mit Natriumäthylat oder mittels berechneter Mengen der betreffenden Base dargestellt.

Von den Estern der Säure wurde der Methylester nach der üblichen Methode mittels Chlorwasserstoff dargestellt. Auffallend ist, daß im Ester die Hydroxylwasserstoffatome leichter durch Metall ersetzbar zu sein scheinen als in der freien Säure.

Von besonderem Interesse erschien mir die Einwirkung von Methyljodid auf die Salze der Mononitro-β-Resorcylsäure.

Bekanntlich ist es weder Perkin[1] noch Gregor[2] gelungen, sowohl den Carboxyl- als auch die beiden Hydroxylwasserstoffatome durch Jodmethyl, beziehungsweise Jodäthyl zu methylieren, beziehungsweise zu äthylieren.

Nachdem nun die Nitrogruppe den sauren Charakter der Hydroxylgruppen verstärken mußte, so wäre zu erwarten gewesen, daß der Ersatz hier leichter stattfinden sollte.

Dies war aber nicht der Fall, im Gegenteile, die Methylierung war noch unvollkommener wie bei der β-Resorcylsäure.

---

[1] Journ. chem. soc., *67*, 990.

[2] Monatshefte für Chemie, *16*, 881.

Die Einwirkung von überschüssigem Methyljodid auf das tertiäre Natriumsalz der Nitro-β-Resorcylsäure, bei Gegenwart von Natriummethylat im geschlossenen Rohre bei 130°, lieferte neben ziemlich viel unveränderter Nitro-β-Resorcylsäure bloß den Methylester derselben.

Das Auffallendste an der Reaktion ist, daß die Metallatome aus den Hydroxylgruppen ausgetreten sein mußten, ohne daß Ersatz durch Methyl stattgefunden hatte. Denn da die sekundären Salze sich schon in geringen Mengen durch ihre orangerote Farbe verraten, konnte das schwach gelbe Reaktionsprodukt keine irgendwie erheblichen Mengen davon enthalten.

Als das sekundäre Baryumsalz der Nitro-β-Resorcylsäure mit überschüssigem Methyljodid und etwas absolutem Methylalkohol (ohne diesen Zusatz findet keine Einwirkung statt) auf 130° im geschlossenen Rohre erhitzt wurde, konnte das gleiche Resultat erhalten werden; es war ein Teil der Säure unverändert geblieben, während der andere Teil in Methylester verwandelt worden war. Auch hier konnte schon aus dem Umstande, daß der Rohrinhalt flüssig[1] geworden war, geschlossen werden, daß der größte Teil des Baryums in Baryumjodid übergegangen war.

Was die Erklärung dieser merkwürdigen Erscheinung anbelangt, so glaube ich, daß es vielleicht am naheliegendsten ist, anzunehmen, daß das Natrium-, beziehungsweise Baryumsalz mit dem Methylalkohol bei Gegenwart von Jodmethyl unter Bildung von Dimethyläther reagiert.

$$1.\quad C_6H_2\begin{cases}COONa\\ONa\\ONa\\NO_2\end{cases} + 2CH_3OH + CH_3J =$$

$$C_6H_2\begin{cases}COOCH_3\\OH\\OH\\NO_2\end{cases} + 2CH_3.O.Na + NaJ.$$

$$2.\quad CH_3O.Na + CH_3J = CH_3.O.CH_3 + NaJ.$$

[1] Ein besonderer Versuch ergab, daß beim Erhitzen mit Methylalkohol allein auf 140° keine Lösung des Salzes eintritt.

Daß der Methylalkohol bei der Reaktion eine Rolle spielt, geht schon daraus hervor, daß sich das Baryumsalz mit Jodmethyl allein, wenigstens bei der Versuchstemperatur von 130°, überhaupt nicht umsetzt; anderseits deutet das beim Öffnen der Rohre unter starkem Drucke entweichende, brennbare Gas auf die Entstehung von Dimethyläther hin. Sonderbar bleibt trotz alledem noch, daß auch die Bildung des Methylesters nicht quantitativ erfolgt.

Einen näheren Einblick in die Reaktion werden wohl erst weitere Versuche ergeben, wobei vor allem auch andere Dioxybenzoesäuren in den Kreis der Untersuchung gezogen werden sollen. Nachdem die Methylierung der Hydroxylgruppe nicht gelang, wurde versucht, die Acetylierung derselben zu bewerkstelligen.

Es gelang nun zwar, ein Acetylprodukt zu erhalten, doch zeigte die Analyse, daß nur eine Hydroxylgruppe acetyliert worden war.

Wie locker gebunden diese eine Acetylgruppe überdies ist, zeigt schon der Umstand, daß schon Kochen mit Wasser Verseifung herbeiführt und auch beim Lösen in Ammoniak die Acetylgruppe quantitativ abgespalten wird.

Immerhin folgte aus diesem Versuche, daß es leichter gelingt, den Hydroxylwasserstoff zu acetylieren als zu methylieren, während eigentlich das Gegenteil zu erwarten gewesen wäre, denn daß die Nitro-β-Resorcylsäure eine starke Säure ist, geht schon daraus hervor, daß selbst ihr Monoacetylprodukt die Essigsäure im Natriumacetat verdrängt.

Um die Konstitution der Nitro-β-Resorcylsäure aufzuklären, beziehungsweise die Stellung der Nitrogruppe zu ermitteln, wurde zunächst die Reduktion zur Amido-β-Resorcylsäure vorgenommen. Man erhält beim Eindampfen der bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure erhaltenen Flüssigkeit direkt Krystalle des Chlorhydrates der Amidosäure; dieses Salz wird ebenso wie das Sulfat schon beim Kochen mit Wasser unter Abscheidung der freien Amidosäure zerlegt. Beim Erhitzen zersetzt sich die Amidosäure unter Bildung einer dunklen Masse, die in Alkohol mit blauer Farbe löslich ist; eine praktische Bedeutung besitzt dieser Farbstoff nicht.

Durch Kaliumnitrit und Salzsäure läßt sich die Amidosäure diazotieren; man erhält eine krystallisierte Diazoverbindung, doch gelingt es nicht, daraus durch Kochen mit Wasser einen krystallisierten Körper zu gewinnen.

Es wird demnach die Stellung der Nitrogruppe auf andere Weise ermittelt werden müssen und werde ich hiezu zunächst die Überführung in eine Oxyphtalsäure ins Auge fassen.

Experimenteller Teil.

Einwirkung von starker Salpetersäure ($d = 1{\cdot}4$) auf die β-Resorcylsäure.

20 *g* β-Resorcylsäure wurden mit 100 cm^3 Salpetersäure ($d = 1{\cdot}4$) übergossen und hierauf so lange erwärmt, bis Reaktion eintrat. Sobald die anfangs äußerst stürmische Entwicklung rotbrauner Dämpfe nachgelassen hatte, wurde mit kaltem Wasser verdünnt, nach einigem Stehen die ausgeschiedenen Krystalle mittels der Pumpe filtriert und hierauf mit Wasser gut gewaschen.

Krystallausscheidung und Mutterlauge wurden getrennt verarbeitet.

a) Untersuchung des krystallinischen Rückstandes.

Die gut gewaschene Krystallmasse wurde in siedendem Wasser gelöst und dann die Lösung in der Weise erkalten gelassen, daß von Zeit zu Zeit von den mittlerweile ausgefallenen Krystallen abfiltriert wurde. Auf diese Weise wurden drei Fraktionen erhalten, die sämtlich aus strohgelben länglichen Blättchen bestanden, die bei 215° schmolzen.

Wird zur Lösung eine größere Menge Wasser verwendet als es unbedingt erforderlich ist, so scheiden sich zum Schlusse lange, sehr hellgelb gefärbte Nadeln aus, die mitunter sogar fast farblos auftreten. Da diese Nadeln denselben Schmelzpunkt zeigen wie die Blättchen, so liegt zweifellos die gleiche Substanz vor. Ich konnte überdies auch zeigen, daß man es ganz in der Hand hat, bei der Krystallisation bloß Blättchen oder bloß Nadeln zu erhalten. Bei starker Verdünnung, wo die Ausscheidung naturgemäß erst bei niedrigerer Temperatur erfolgt,

erhält man nämlich nur die nadelförmigen Krystalle, während aus konzentrierten Lösungen auch dann fast ausschließlich Blättchen ausfallen, wenn man ursprünglich Nadeln gelöst hatte. Sowohl die Nadeln als auch die Blättchen enthalten Krystallwasser, das sie teilweise schon über Schwefelsäure verlieren.

I. 0·5704 *g* lufttrockener Substanz (Blättchen) verloren bei 110° 0·0305 *g* Wasser.
II. 0·2347 *g* Substanz (Blättchen) verloren bei 120° 0·013 *g* Wasser.
III. 0·1511 *g* lufttrockener Substanz (Nadeln) verloren bei 110° 0·0082 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden[1]			Berechnet für
	I.	II.	III.	$C_7H_5NO_6 + {}^1/_2 H_2O$
H_2O	5·34	5·54	5·43	4·33

Die Analyse führte zu folgenden Zahlen:

I. 0·2217 *g* bei 105° getrockneter Substanz gaben 0·3443 *g* CO_2 und 0·0601 *g* H_2O,
II. 0·2429 *g* bei 105° getrockneter Substanz gaben 0·3736 *g* CO_2 und 0·0612 *g* H_2O.
III. 0·5399 *g* bei 110° getrockneter Substanz gaben 36·8 cm^3 feuchten N bei 18° C. und 744 *mm* Druck.

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für
	I.	II.	III.	$C_7H_5O_6N$
C	42·35	41·95	—	42·21
H	3·01	2·80	—	2·52
N	—	—	7·28	7·03

Die Verbindung besitzt demnach die Zusammensetzung einer Mononitrodioxybenzoesäure (Mononitro-β-Resorcylsäure).

b) **Untersuchung der Mutterlauge der Nitro-β-Resorcylsäure.**

Aus der Mutterlauge schieden sich nach längerem Stehen wieder Krystalle aus, die abfiltriert wurden. Diese Krystalle *(K)*

[1] Die etwas zu großen Zahlen für das Krystallwasser rühren davon her, daß die Substanz schon bei 100° etwas sublimiert.

lassen sich durch heißes Wasser in zwei Fraktionen zerlegen, von denen die eine, aus nur sehr wenig Substanz bestehende, äußerst schwer löslich ist; sie wurde ihrer geringen Menge wegen vorläufig nicht weiter untersucht. Die zweite Fraktion besteht aus blätterigen Krystallen, die schon in kaltem Wasser ziemlich löslich sind, auf Zusatz von etwas Salpetersäure aber wieder ausfallen.

Der Schmelzpunkt dieser Substanz liegt bei 175°; auch hier tritt vor dem Schmelzen teilweise Sublimation ein.

Eine N-Bestimmung lieferte folgende Zahlen:

0·5000 *g* Substanz gaben 74·8 *cm*³ feuchten N, bei 16° C. und 744 *mm* Druck.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet
N	17·05	17·14

Die Analyse weist also, ebenso wie der Schmelzpunkt, auf Styphninsäure hin. Hiemit stehen auch die übrigen Eigenschaften der Verbindung (Schwerlöslichkeit des Kaliumsalzes in Pottaschelösung, Explosivität der Salze) in Einklang.

Auf eine Erscheinung bei der Darstellung des styphninsauren Silbers möchte ich bei dieser Gelegenheit hinweisen, da ich sie nirgends angeführt finde. Während nämlich das styphninsaure Silber aus viel heißem Wasser in baumförmig verzweigten, goldgelben Krystallbüscheln krystallisiert, erhält man aus konzentrierten Lösungen ein Gemisch braunroter Nadeln mit diesen goldgelben Büscheln. Beim Umkrystallisieren aus viel Wasser gehen die braunen Krystalle in die gelben über.

Neben Mononitro-β-Resorcylsäure und Styphninsäure entstehen noch sehr geringe Mengen anderer, bisher nicht näher untersuchter Substanzen, die durch Schmelzpunkt und Löslichkeit sich scharf von den beiden genannten Verbindungen unterscheiden und daher leicht davon getrennt werden können.

Wird die Einwirkung der Salpetersäure von der Dichte 1·4 längere Zeit durch Erhitzen unterstützt, so nimmt die Ausbeute an Mononitro-β-Resorcylsäure wesentlich ab und es

entsteht ein Gemisch derselben mit Styphninsäure und anderen nur schwierig voneinander zu trennenden Substanzen.

Um die Einleitung der Reaktion durch Erwärmen ganz zu vermeiden, habe ich der Salpetersäure ($d = 1 \cdot 4$) rauchende Salpetersäure zugesetzt und es gelang dadurch in der Tat, die Reaktion auch ohne äußere Wärmezufuhr einzuleiten.

Am besten hat sich hiebei eine Mischung von 30 cm^3 Salpetersäure ($d = 1 \cdot 4$) mit 20 cm^3 rauchender Säure für je 20 g β-Resorcylsäure erwiesen.

Die Reaktion tritt nach kurzer Zeit von selbst mit großer Heftigkeit unter Entwicklung einer großen Menge nitroser Dämpfe ein und erreicht bei häufigem Umschwenken des Kolbens, in dem die Reaktion vorgenommen wird, bald ein Ende. Der Inhalt wird mit Wasser verdünnt, abgesaugt und der Rückstand durch Umkrystallisieren gereinigt. Beim Umkrystallisieren ist es zweckmäßig, gerade nur so viel heißes Wasser zu verwenden, als zur Lösung der Hauptmasse nötig ist, um dadurch eine geringe Menge eines rötlich gefärbten Nebenproduktes abzutrennen. Eine genauere Untersuchung der Nebenprodukte unterblieb, da diese Methode lediglich zur Darstellung der Mononitro-β-Resorcylsäure benützt wurde. Die Ausbeute an dieser Verbindung betrug 60 bis 70% der verwendeten Resorcylsäure.

Bei Verwendung verdünnter Salpetersäure bei höherer Temperatur entsteht je nach der Verdünnung und der Dauer des Kochens wenig oder gar keine Nitroresorcylsäure, sondern es bilden sich andere, ebenfalls noch nicht näher untersuchte Produkte.

Salze der Mononitro-β-Resorcylsäure.

a) Natriumsalze.

Sekundäres Natriumsalz $C_7O_6NH_3Na_2$. Dieses Natriumsalz wurde gelegentlich eines Methylierungsversuches der Säure erhalten. Als nämlich eine Lösung von 2 g Nitroresorcylsäure in 150 cm^3 Methylalkohol mit 50 cm^3 Natriummethylat (enthaltend 1 g Natrium) versetzt wurde, entstand eine klare orangerote Flüssigkeit, aus der sich beim Kochen am Rückfluß-

kühler[1] ein braunroter Niederschlag ausschied, der beim weiteren Kochen heller wurde und sich schließlich in ein orangerotes Krystallpulver verwandelte.

Dieses Krystallpulver war das sekundäre Natriumsalz der Nitroresorcylsäure.

0·2766 *g* bei 120° getrockneter Substanz gaben 0·1580 *g* Natriumsulfat.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7O_6NH_3Na_2$
Na	18·50	18·92

Das sekundäre Natriumsalz ist in Wasser sehr leicht löslich, in Alkohol unlöslich, so daß es auf Zusatz von Alkohol zur wässerigen Lösung ausgeschieden wird. Die wässerige Lösung besitzt orangerote Farbe und wird auf Zusatz von Natronlauge dunkler rot gefärbt, indem sich das tertiäre Natriumsalz bildet.

Tertiäres Natriumsalz $C_7O_6NH_2Na_3$. Dieses Salz kann aus dem sekundären durch Zusatz von Natronlauge und Alkohol erhalten werden. Der braunrote Niederschlag lieferte nach dem Absaugen und Waschen mit Alkohol bei der Analyse folgende Zahlen:

0·2648 *g* bei 120° getrockneter Substanz gaben 0·2185 *g* Na_2SO_4.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7O_6NH_2Na_3$
Na	26·73	26·03

Das tertiäre Natriumsalz kann auch direkt durch Fällung einer alkoholischen Lösung von Nitroresorcylsäure mit Natriumäthylatlösung erhalten werden. Allerdings scheint hiebei immer etwas des sekundären Salzes beigemengt zu sein, da die Analyse etwas (zirka 1%) zu niedrige Werte lieferte.

[1] Das gleichzeitig zugesetzte Jodmethyl ist wohl ohne Einfluß auf die Abbildung.

0·2629 *g* bei 120° getrocknetes Salz gaben 0·2007 *g* Na_2SO_4.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7O_6NH_2Na_3$
Na	24·72	26·03

Das tertiäre Natriumsalz besitzt braunrote Farbe, ist krystallinisch und in Wasser sehr leicht löslich.

b) Kaliumsalze.

Um die Kaliumsalze darzustellen, wurde wasserfreie analysenreine Nitroresorcylsäure mit der für 3 Atome Wasserstoff berechneten Menge von titrierter Kalilauge versetzt und die Lösung eingedunstet. Hiebei schieden sich nadelförmige orangegelbe Krystalle aus, die abgesaugt und mit wenig Wasser gewaschen wurden (I). Aus der Mutterlauge konnte durch Alkohol ein orangeroter, aus Nadeln bestehender Niederschlag (II) abgeschieden werden. Beide Substanzen sind in Wasser äußerst leicht mit orangeroter Farbe löslich, sind aber, wie folgende Analysen zeigen, keine einheitlichen Verbindungen.

0·5549 *g* von I, bei 120° getrocknet, gaben 0·3781 *g* K_2SO_4.
0·4663 *g* von II, bei 120° getrocknet, gaben 0·3489 *g* K_2SO_4.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für	
	I.	II.	$C_7O_6NH_3K_2$	$C_7O_6NH_2K_3$
K	30·54	33·54	28·36	37·38

Es scheint demnach, daß beim Verdunsten der Lösung durch die Kohlensäure der Luft eine teilweise Zersetzung stattgefunden hat. Durch Einhaltung bestimmter Bedingungen wäre es wohl möglich gewesen, reine Kaliumsalze zu erhalten, doch wurden diese Bemühungen nicht weiter fortgesetzt, da schon durch die Analyse der Natriumsalze die Möglichkeit der Darstellung tertiärer Alkalisalze nachgewiesen war.

c) Ammoniumsalze.

Wird die Nitroresorcylsäure mit Ammoniak übergossen, so färbt sie sich unter starker Erhitzung orangerot und geht auf Zusatz von Wasser leicht in Lösung. Diese Lösung enthält das sekundäre Ammoniumsalz, denn, wie später gezeigt werden wird, erhält man daraus durch Fällung mit Baryumchlorid das sekundäre Baryumsalz.

Wird die orangefarbene Lösung bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten gelassen, so hinterbleiben gelbe Nadeln, die sich in Wasser mit gelber Farbe lösen; da diese Lösung mit Baryum- und Silbersalzen die betreffenden primären Salze der Nitroresorcylsäure liefern, ist der Schluß gerechtfertigt, daß der Verdunstungsrückstand aus dem primären Ammoniumsalz der genannten Säure besteht. Es wird also, analog wie bei anderen Nitrokörpern, beim Verdunsten Ammoniak abgespalten.

d) Baryumsalze.

Primäres Baryumsalz $(C_7O_6NH_4)_2Ba+3H_2O$. Dieses Salz wird erhalten indem man die Lösung der Säure in Ammoniak verdunsten läßt, den Rückstand in Wasser löst und mit Baryumchlorid versetzt. Es entsteht ein gelber Niederschlag, der abfiltriert, mit Wasser gewaschen und dann aus heißem Wasser umkrystallisiert wird. Man erhält dann das Barytsalz in Form gelber Nadeln, die in kaltem Wasser schwer, in heißem ziemlich leicht löslich sind; beim Trocknen bei 120° verliert das Salz sein Krystallwasser und wird dabei orangegelb.

Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

I. 0·6604 *g* verloren bei 120° C. 0·0834 *g* an Gewicht.
II. 0·5770 *g* bei 120° getrockneter Substanz gaben 0·2508 *g* $BaSO_4$.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_7O_6NH_4)_2Ba+3H_2O$
H_2O	12·63	13·04
Ba	25·58	25·75

Sekundäres Baryumsalz $(C_7O_6NH_3)_2Ba_2 + 10\,H_2O$. Diese Verbindung kann auf zwei Arten dargestellt werden, entweder durch Zersetzung von in kochendem Wasser aufgeschlämmtem Baryumcarbonat durch die freie Säure oder durch Fällung einer ammoniakalischen Lösung derselben mit Baryumchlorid.

Das sekundäre Baryumsalz ist in kaltem Wasser unlöslich, aber auch in heißem bedeutend schwerer löslich als das primäre. Aus der heiß gesättigten Lösung scheidet es sich beim Erkalten erst nach längerer Zeit in Form von im auffallenden Lichte rot, im durchfallenden orange gefärbten, prismatischen Krystallen aus, die 10 Moleküle Wasser enthalten.

I. 0·8167 *g* verloren bei 120° C. 0·1389 *g* H_2O.
II. 0·6428 *g* bei 120° getrockneter Substanz (aus dem Ammoniumsalz) gaben 0·4462 *g* $BaSO_4$.
III. 0·7025 *g* bei 120° getrockneter Substanz (aus Baryumcarbonat) gaben 0·4864 *g* $BaSO_4$.

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für $(C_7O_6NH_3)_2Ba_2+10\,H_2O$
	I.	II.	III.	
H_2O	20·89	—	—	21·20
Ba	—	40·86	40·74	40·91

Anmerkung. Die Darstellung eines tertiären Barytsalzes gelang nicht, denn als eine gewogene Menge freier Säure mit berechneten Mengen titrierten reinen Barytwassers versetzt wurde, entstand ein Salz, das sich beim Trocknen an der Luft sichtbar veränderte[1] und durch Salpetersäure unter Kohlendioxydentwicklung zersetzt wurde.

e) Silbersalze.

Primäres Silbersalz $C_7O_6NH_4Ag$. Wird die Lösung des primären Ammoniumsalzes mit Silbernitratlösung versetzt, so entsteht ein gelber Niederschlag, der durch Umkrystallisieren

[1] Indem allmählich rotorangefarbene größere Kryst lle vom Aussehen des sekundären Salzes sich bildeten.

aus heißem Wasser, worin er ziemlich leicht löslich ist, in Form von gelben, zu Büscheln vereinigten Nadeln erhalten werden kann.

0·6537 *g* des bei 110° getrockneten Salzes lieferten 0·3028 *g* AgCl.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7O_6NH_4Ag$
Ag	34·87	35·27

Sekundäres Silbersalz $C_7O_6NH_3Ag_2$. Wird die Lösung des neutralen Ammoniumsalzes mit wenigen Tropfen Ammoniak und hierauf mit Silbernitratlösung versetzt, so entsteht ein orangefarbener Niederschlag, der unter dem Mikroskope keine Krystallstruktur erkennen läßt. In Wasser ist dieser Niederschlag so schwer löslich, daß eine Reinigung durch Umkrystallisieren nicht vorgenommen werden konnte, umsomehr als dabei teilweise Zersetzung zu befürchten war. Es wurde also der amorphe Niederschlag abgesaugt, mit Wasser gründlich gewaschen und dann nach dem Trocknen analysiert.

0·8467 *g* bei 110° getrockneter Substanz gaben 0·5677 *g* AgCl.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7O_6HN_3Ag_2$
Ag	50·45	52·30

Beim Erhitzen zersetzt sich das Silbersalz stürmisch unter Hinterlassung einer voluminösen Masse, weshalb die gewöhnliche Analysenmethode nicht anwendbar erschien.

Mononitro-β-Resorcylsäuremethylester.

Die Darstellung des Esters geschah nach der üblichen Methode durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas in die absolut methylalkoholische Lösung der Säure. Nachdem der Ester in kaltem Methylalkohol nur schwer löslich ist, gelangt er hiebei nahezu analysenrein zur Ausscheidung.

Er krystallisiert beim Erkalten seiner heißen methylalkoholischen Lösung in farblosen glänzenden Blättchen, die bei 167° schmelzen.

In kaltem Wasser ist er fast gar nicht und auch in heißem nur sehr schwer löslich; Methylalkohol und Äthylalkohol nehmen in der Kälte ebenfalls nur wenig davon auf, in der Hitze sind aber ziemlich bedeutende Mengen darin löslich.

Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

0·2069 *g* bei 100° getrockneter Substanz (wobei ein geringer Verlust durch Sublimation eintritt) gaben 0·3416 *g* CO_2 und 0·0697 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_7NO_6$
C	45·03	45·07
H	3·74	3·29

Der Methylester löst sich in Ammoniak mit orangegelber Farbe; wird diese Lösung mit Baryumchlorid versetzt, so entsteht ein orangefarbener Niederschlag, der nach einigem Stehen unter dem Mikroskope sehr feine gelbe Nadeln erkennen läßt.

Behufs Analyse wurde eine gewogene Menge des getrockneten Baryumsalzes mit Salpetersäure zersetzt, nach Zugabe einer größeren Menge Wasser längere Zeit gekocht und hierauf von dem ausgeschiedenen Ester abfiltriert. Im Filtrate wurde das Baryum wie gewöhnlich bestimmt.

1·0500 *g* bei 120° getrocknetes Salz gaben 0·6882 *g* $BaSO_4$.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_8O_6NH_5Ba$
Ba	38·59	39·37

Es sind demnach beide Hydroxylwasserstoffatome durch Baryum ersetzt worden, was umso auffälliger ist, als bei der freien Säure dieser Ersatz nicht gelang.

Einwirkung von Methyljodid auf das tertiäre Natriumsalz der Nitro-β-Resorcylsäure.

5 *g* tertiäres Natriumsalz (vor der Verwendung analysiert) wurden mit 35 cm^3 Natriummethylat (2 *g* Natrium enthaltend) und 20 *g* Methyljodid 5 Stunden im geschlossenen Rohr auf

110° und dann weitere 2 Stunden auf 130° erhitzt. Der Rohrinhalt bildet nach dem Erhitzen eine weiche krystallinische, von Flüssigkeit durchtränkte Masse.

Nach dem Öffnen (starker Druck im Inneren) wurde die Krystallmasse von der Mutterlauge durch Absaugen getrennt und mit Wasser abgespült. Die Mutterlauge lieferte beim Abdampfen der Hauptmenge nach Natriumjodid nebst einer geringen Menge eines gefärbten, etwas verschmierten Rückstandes, der in Wasser unlöslich war. Seine Menge reichte zu einer genauen Untersuchung nicht aus, er war aber aller Wahrscheinlichkeit nach der Methylester der Nitroresorcylsäure.

Das Hauptreaktionsprodukt, die vorhin genannte Krystallmasse, wurde in heißem Methylalkohol gelöst und die Lösung erkalten gelassen.

Die geringe Menge der ausgeschiedenen blätterigen Krystalle zeigte den Schmelzpunkt 165 bis 170°, war also, worauf auch das Aussehen hinwies, Nitroresorcylsäuremethylester.

Durch Zusatz von Wasser zur methylalkoholischen Mutterlauge konnten nur noch sehr geringe Mengen Substanz vom Schmelzpunkte 157° (unscharf) gewonnen werden.

Nachdem die Hauptmenge des Reaktionsproduktes noch in der Lösung enthalten sein mußte, lag die Vermutung nahe, daß es in Form eines Natriumsalzes gelöst sei, da es doch nicht besonders wahrscheinlich erschien, daß ein in Wasser lösliches Methylierungsprodukt entstanden sein könnte. Es wurde deshalb mit Salzsäure angesäuert und in der Tat ein dicker gelblichweißer Niederschlag erhalten. Dieser wurde abgesaugt, zur Entfernung des Natriumchlorids mit Wasser angerührt, neuerdings abgesaugt und mit Wasser gründlich gewaschen.

Es hinterblieb ein feines Krystallpulver, das in Alkohol, worin es leicht löslich war, gelöst wurde; aus dieser Lösung schieden sich nach Zusatz von heißem Wasser beim Erkalten Krystalle aus, die unter dem Mikroskop als Nadeln und breite tter erschienen. Der Schmelzpunkt lag bei 217°.

Die Analyse lieferte folgende Werte:

322 *g* bei 110° getrockneter Substanz lieferten 0·0529 *g* H_2O und 0·3626 *g* CO_2.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_5NO_6$
H	2·53	2·52
C	42·59	42·21

Die Substanz war demnach Nitro-β-Resorcylsäure. Die Analyse war vorwiegend deshalb gemacht worden, weil die Substanz, trotzdem ihr Schmelzpunkt auf unveränderte Säure hinwies, ihre Löslichkeit in heißem Wasser geringer schien. Das Ergebnis der Analyse gibt wohl auch hiefür eine Erklärung, denn das geringe Plus an Kohlenstoff ist ausreichend durch eine kleine Beimengung von Methylester erklärt; diese Beimengung mußte beim Lösungsversuche in der Eprouvette den Anschein einer geringeren Löslichkeit erwecken, während anderseits der scharfe Schmelzpunkt auf eine reine Substanz hinwies.

Um eine vollständige Methylierung zu erzielen, wurde bei einem neuen Versuche nach mehrstündigem Erhitzen das Rohr geöffnet, neuerdings Methyljodid zugesetzt und abermals 3 Stunden auf 140° erhitzt.

Der Rohrinhalt wurde dann filtriert und Filtrat *(F)* und Rückstand *(R)* getrennt untersucht.

Der Rückstand *(R)* wurde mit Wasser verrührt und dann filtriert. Aus diesem Filtrate konnte durch Salzsäure unveränderte Nitroresorcylsäure abgeschieden werden (durch den Schmelzpunkt und die Analyse des Baryumsalzes identifiziert), während der in Wasser unlösliche Anteil, die größere Menge bildend, als Nitroresorcylsäuremethylester (Identifizierung durch Löslichkeitsverhältnisse, Krystallform, Schmelzpunkt, Verseifbarkeit durch verdünnte Kalilauge und Schmelzpunkt des Verseifungsproduktes) erkannt wurde.

Das Filtrat *(F)* wurde eingedampft, der Rückstand mit Wasser unter Zusatz von etwas schwefliger Säure gut gewaschen. Das Ungelöste wurde durch heißes Wasser von etwas Schmiere getrennt und lieferte dann nach dem Umkrystallisieren aus heißem Wasser Nädelchen, die bei 205° schmolzen (unscharf) und ebenfalls unveränderte Nitroresorcylsäure waren.

Es gelang die vollständige Methylierung also auch in diesem Falle nicht.

Ein Versuch, durch Anwendung höherer Temperaturen (160°) zum Ziele zu gelangen, schlug fehl, da hiebei so viel harzige und schmierige Nebenprodukte erhalten wurden, daß die Verarbeitung fast unmöglich wurde. Immerhin gelang es auch hier, die Entstehung des Methylesters nachzuweisen.

Einwirkung von Methyljodid auf das sekundäre Baryumsalz der Nitro-β-Resorcylsäure bei Gegenwart von Methylalkohol.

4 *g* sekundäres nitroresorcylsaures Baryum wurden mit 10 cm^3 Methyljodid und etwas absolutem Methylalkohol im geschlossenen Rohre 6 Stunden auf 130° erhitzt.

Nach dieser Zeit ist das feste Salz vollständig verschwunden und der Rohrinhalt vollständig flüssig geworden. Nach dem Öffnen des Rohres, wobei unter gewaltigem Zischen ein Gas, vermutlich Dimethyläther, entweicht, wurde der Inhalt auf dem Wasserbade abgedampft (Verdunsten bei gewöhnlicher Temperatur ändert am Resultate nichts, wie ein besonderer Versuch zeigte).

Der Rückstand wurde mit kaltem Wasser digeriert, das Ungelöstbleibende abfiltriert und mit etwas schwefliger Säure gewaschen. Im Filtrate konnte nur Baryumjodid aufgefunden werden.

Die schwach gelbliche, in Wasser unlösliche Masse löste sich in heißem Methylalkohol und aus dieser Lösung fielen beim Erkalten farblose (besonders wenn man beim Umkrystallisieren etwas Tierkohle zusetzt) Blättchen aus, die bei 167° schmolzen. Werden diese Krystalle mit etwas verdünnter Kalilauge gekocht, hierauf mit Salzsäure angesäuert und der ausfallende Niederschlag aus heißem Wasser krystallisiert, so erhält man Nadeln vom Schmelzpunkte 215°. Die genannten Krystallblättchen bestehen demnach zweifellos aus dem Methylester der Nitroresorcylsäure (Schmelzpunkt 167°!).

Aus der Mutterlauge dieser Verbindung schied sich auf Zusatz von Wasser ein Krystallbrei aus, der durch Behandlung mit kaltem Methylalkohol in zwei Fraktionen, eine im genannten

Lösungsmittel leicht lösliche und in eine darin schwer lösliche, zerlegt werden konnte. Die schwer lösliche war ebenfalls der Nitroresorcylsäuremethylester, während die leicht lösliche aus freier Nitroresorcylsäure bestand.

Wird das sekundäre Baryumsalz mit Methyljodid allein, ohne Zusatz von Methylalkohol, auf 125° erhitzt, so tritt keine Veränderung ein, denn der Rohrinhalt zeigte nach dem Umkrystallisieren aus heißem Wasser, abgesehen von der charakteristischen Krystallform auch die Zusammensetzung des unveränderten Salzes.

0·8807 *g* bei 120° getrockneter Substanz gaben 0·6111 *g* $BaSO_4$

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_7O_6NH_3)_2Ba_2$
Ba	40·82	40·89

Einwirkung von Essigsäureanhydrid (bei Gegenwart von wasserfreiem Natriumacetat) auf die Nitro-β-Resorcylsäure.

3 *g* Nitroresorcylsäure wurden mit 15 *g* Essigsäureanhydrid und 3 *g* entwässertem Natriumacetat $^3/_4$ Stunden am Rückflußkühler gekocht.

Das Reaktionsprodukt wurde hierauf einige Zeit mit absolutem Methylalkohol erhitzt, das ganze in eine flache Schale gegossen und an der Luft stehen gelassen, bis nahezu sämtliche Flüssigkeit verdunstet war. Der Rückstand ging beim Behandeln mit kaltem Wasser vollständig in (gelbe) Lösung; auf Zusatz von Salzsäure fiel aus dieser Lösung ein dicker, aus farblosen Nadeln bestehender Niederschlag aus, der abgesaugt wurde.

Die Krystalle, die den Schmelzpunkt 142° zeigten, wurden nun getrocknet und dann mit kochendem Benzol, worin die freie Nitroresorcylsäure nur sehr schwer löslich ist, behandelt.

Hiedurch wurde das ganze Reaktionsprodukt in zwei Anteile *A* und *B*, von denen *A* die zuerst erhaltene Lösung vorstellt, zerlegt. Aus der heißen benzolischen Lösung von *A* gelangte beim Erkalten ein Krystallpulver zur Ausscheidung,

das abermals durch kochendes Benzol in zwei Fraktionen zerlegt wurde. Aus diesen beiden Fraktionen wurden Krystalle erhalten, die sich beim Schmelzen vollständig gleichartig verhielten. Die Substanz verflüssigte sich bei 150°, wurde dann aber wieder undurchsichtig und erst bei 175° wieder durchsichtig. Daß die Substanz homogen ist, geht wohl aus dem vollkommen gleichen Verhalten beider Fraktionen beim Schmelzen hervor.

Die Analyse lieferte folgende Werte:

0·2171 *g* bei 105° getrockneter Substanz gaben 0·0600 *g* H_2O und 0·3535 *g* CO_2.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für ein Monoacetylprodukt $C_9H_7NO_7$
H	3·07	2·90
C	44·41	44·81

Es lag demnach in der Fraktion *A* eine Monoacetylnitroresorcylsäure vor.

Die Fraktion *B* lieferte beim Erkalten farblose, glänzende, schuppige Krystalle, die bei 156 bis 157° schmolzen.

Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

0·1979 *g* bei 105° getrockneter Substanz gaben 0·0469 *g* H_2O und 0·3185 *g* CO_2.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für eine Monoacetylnitroresorcylsäure $C_9H_7NO_7$
H	2·63	2·90
C	43·89	44·81

Es war demnach diese Fraktion trotz der schöneren Krystallform und des schärferen Schmelzpunktes unreiner; nachdem die schwer lösliche Nitroresorcylsäure offenbar erst zuletzt in Lösung ging, war sie der verunreinigende Bestandteil, worauf auch die Analyse hinweist.

Die Monoacetylnitroresorcylsäure ist sehr leicht zersetzlich. Schon längeres Kochen mit Wasser führt Verseifung herbei, weshalb auch Wasser zum Umkrystallisieren nicht verwendet werden darf.

In kaltem Ammoniak löst sich die Verbindung mit orangeroter Farbe, wobei gleichzeitig Verseifung eintritt, denn auf Zusatz von Baryumchlorid zu dieser Lösung fällt das sekundäre Baryumsalz der Nitroresorcylsäure aus.

0·3029 *g* bei 120° getrocknetes Salz gaben 0·2085 *g* $BaSO_4$.

In 100 Teilen:

Gefunden	Berechnet für $(C_7O_6NH_8)_2Ba_2$
40·53	40·89

Auf diese Weise konnte auch noch schärfer nachgewiesen werden, daß die Fraktion *B* tatsächlich nur ein Gemenge von Monoacetylnitroresorcylsäure mit unveränderter Säure war, denn das durch Lösen der Substanz in Ammoniak und Fällen mit Baryumchlorid erhaltene Barytsalz lieferte bei der Zersetzung mit Salzsäure bloß chemisch reine Nitroresorcylsäure.

Versuche, eine vollständigere Acetylierung zu erzielen, schlugen fehl. Wird das Kochen mit Essigsäureanhydrid mehrere Stunden hindurch fortgesetzt, so erhält man eine dunkel gefärbte Flüssigkeit, die bei der weiteren Verarbeitung wohl harzige Schmieren, aber kein höher acetyliertes Produkt lieferte.

Es wurde auch versucht, mittels Eisessig und Phosgen in Pyridinlösung vollständige Acetylierung herbeizuführen. Zu diesem Zwecke wurde eine Lösung von 5 *g* Nitroresorcylsäure in einem Gemische von Pyridin und Eisessig mit 20 cm^3 einer 20prozentigen Phosgenlösung (in Toluol) unter Eiskühlung versetzt und dann 18 Stunden stehen gelassen. Nach dieser Zeit wurde die Reaktionsmasse in Wasser gegossen und die ausgeschiedenen braungelben Krystalle abgesaugt; sie zeigten den Schmelzpunkt 196°.

Beim Kochen mit Benzol ging nur ein kleiner Teil in Lösung, doch zeigten die aus der Benzollösung erhaltenen Krystalle genau denselben Schmelzpunkt wie der Rückstand. Nachdem die Krystalle beim Übergießen mit Kalilauge sich mit orangeroter Farbe unter Verbreitung eines lebhaften Pyridingeruches lösten, war es naheliegend, ein Pyridinsalz der Nitroresorcylsäure zu vermuten. Tatsächlich gelingt es auch, durch

Verreiben mit kalter verdünnter Salzsäure daraus das Pyridin auszuziehen und freie Nitroresorcylsäure zu erhalten.

Es war also in diesem Falle, wenigstens unter Einhaltung der angegebenen Bedingungen, nicht einmal die Einführung einer Acetylgruppe gelungen.

Reduktion der Mononitro-β-Resorcylsäure zur Monoamido-β-Resorcylsäure.

10 *g* Nitroresorcylsäure wurden mit 150 cm^3 Wasser zum Sieden erhitzt und hierauf allmählich 18 *g* Zinn (Stanniol) und 40 cm^3 konzentrierte Salzsäure eingetragen. Hiebei geht die Nitroresorcylsäure in Lösung und die Flüssigkeit färbt sich grün; es wird nun filtriert und das Filtrat um beiläufig ein Drittel seines Volumens eingedampft. Beim längeren Stehen scheiden sich dann blaugrüne Krystalle (Ausbeute $7^1/_2$ *g*) aus, die manchmal eine ziemliche Größe erreichen.

Da die Krystalle schon durch kaltes Wasser trübe werden und sich zersetzen, so wurden sie zum Zwecke der Analyse (selbstverständlich wurden möglichst kleine Krystalle gewählt) scharf abgesaugt, mit ganz wenig Wasser abgespült und dann zwischen Filtrierpapier abgepreßt. Die salzsaure Lösung darf dann keine Spur einer Reaktion auf Zinn zeigen.

Die Analyse lieferte folgende Werte:

0·7198 *g* verloren bei 110° C. 0·1090 *g* an Gewicht.

0·6108 *g* bei 110° getrockneter Substanz gaben 0·4229 *g* AgCl. (Wegen der reduzierenden Eigenschaften der Verbindung muß die Lösung genügend mit Salpetersäure angesäuert und die Fällung in der Kälte vorgenommen werden.)

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_7H_7NO_4).HCl+2H_2O$	Berechnet für $C_7H_9NO_4.HCl$
H_2O	15·14	14·90	—
Cl	17·08	—	17·25

Es liegt demnach das Chlorhydrat der Amido-β-Resorcyl- vor.

Beim Erhitzen in der Kapillare färbt sich die Verbindung 200° etwas dunkler und schmilzt dann unter Zersetzung

bei 212 bis 213°; oberhalb der geschmolzenen Substanz ist ein blaues, beziehungsweise violettes Sublimat zu beobachten.

Wie bereits erwähnt werden die Krystalle des Chlorhydrates beim Übergießen mit Wasser trübe und allmählich scheidet sich ein blendend weißes Pulver aus. Vollkommener gelingt die Zersetzung durch heißes Wasser. Wird die Verbindung mit einer genügenden Menge Wasser gekocht, so geht nahezu alles in Lösung; diese Lösung läßt beim Erkalten ein weißes schweres Krystallpulver fallen (einmal wurde auch die Ausscheidung größerer Nadeln beobachtet, die aber aus derselben Verbindung bestanden), das unter dem Mikroskope gut ausgebildete, scheinbar dreiseitige Prismen erkennen läßt. Der Schmelzpunkt dieser Verbindung liegt bei 193°, nachdem schon vorher geringe Bräunung eingetreten war; auch hier ist oberhalb der geschmolzenen Substanz ein blauviolettes Sublimat zu bemerken.

Die Analyse der Verbindung führte zu folgenden Zahlen:

0·5467 *g* lufttrockener Substanz verloren bei 110° C. 0·05233 *g* an Gewicht.
0·2224 *g* bei 115° getrockneter Substanz gaben 0·0853 *g* H_2O und 0·3999 *g* CO_2.
0·4944 *g* bei 115° getrockneter Substanz gaben 37·6 cm^3 feuchten N bei 22° C. und 739 *mm* Barometerstand.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_7NO_4$	Berechnet für $C_7H_7NO_4+H_2O$
H_2O	9·56	—	9·62
C	49·04	49·70	—
H	4·26	4·14	—
N	8·37	8·28	—

Es wurde demnach beim Behandeln des Chlorhydrates mit Wasser freie Amido-β-Resorcylsäure abgeschieden.

Die Amidoresorcylsäure ist in kaltem Wasser unlöslich und auch in heißem Wasser nur sehr schwer löslich; aus der heiß gesättigten wässerigen Lösung scheidet sie sich beim Erkalten in kleinen schillernden Blättchen aus.

In Alkohol, Äther und Benzol ist sie praktisch unlöslich, in Eisessig löst sie sich beim Erhitzen etwas auf und krystallisiert beim Erkalten wieder aus.

In Kalilauge löst sie sich anfangs mit gelber Farbe, die Lösung wird aber sehr rasch grün und später blau. Die Darstellung eines Metallsalzes der Säure gelang nicht; wird die Säure mit Baryumcarbonat gekocht und dann filtriert, so erhält man ein Filtrat, das sich rasch grün färbt und aus dem nichts Brauchbares gewonnen werden konnte.

In Salpetersäure löst sich die Verbindung leicht auf; die Lösung färbt sich aber, vermutlich unter Oxydation der Amidosäure, bald gelbbraun.

Auch in heißer verdünnter Schwefelsäure löst sich die Amidoresorcylsäure auf; beim Erkalten der Lösung scheiden sich büschelförmig gruppierte, weiche, nadelförmige Krystalle aus, die bei 226° unter stürmischer Zersetzung schmelzen; sie sind das Sulfat der Amidosäure.

0·4761 *g* bei 105° getrockneter Substanz (die Krystalle enthalten Krystallwasser, doch wurde die genaue Bestimmung leider unterlassen) gaben 0·2580 *g* $BaSO_4$.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_7H_7NO_4)_2H_2SO_4$
H_2SO_4	22·48	22·75

Auch das Sulfat der Amidosäure wird durch Wasser leicht zersetzt; hierauf ist auch bei der Analyse Rücksicht zu nehmen, indem die beim Chlorhydrat angegebenen Vorsichtsmaßregeln eingehalten werden.

Um das beim Schmelzen der Amidoresorcylsäure entstehende Zersetzungsprodukt näher kennen zu lernen, wurde eine größere Menge derselben unter öfterem Umrühren im Schwefelsäurebade etwas über 190° erhitzt. Die Masse bläht sich dabei stark auf, wird dunkel und am oberen Teile des Kolbens zeigt sich ein blaues Sublimat.

Die nach dem Aufhören der Reaktion dem Kolben entnommene Substanz war dunkelblau, fast schwarz und zeigte ...lenweise kupferroten Schimmer (ähnlich wie Indigo).

In Alkohol löst sie sich mit schöner blauer Farbe auf; die ...ung färbt Seide blau. Auf Zusatz von Wasser nimmt die ...oholische Lösung einen roten Schimmer an (Fluoreszenz) ... dunkelblaue Flocken scheiden sich aus. In heißem Wasser

löst sich die blaue Masse aber ebenfalls, wenn auch schwer auf und es entsteht eine purpurrote Lösung.

In Alkalien ist der Farbstoff mit tiefblauer Farbe löslich; Zusatz von Salzsäure verändert die Farbe in Rot. Um über seine praktische Verwendbarkeit näheren Aufschluß zu erhalten, habe ich mich an die Höchster Farbwerke mit der Bitte um Prüfung desselben gewendet.

Die genannten Farbwerke, denen ich auch an dieser Stelle für ihr liebenswürdiges Entgegenkommen meinen besten Dank ausspreche, schrieben mir hierüber folgendes:

»Der Farbstoff, der nur in alkalischen Lösungsmitteln löslich ist und deshalb nur für die Färberei pflanzlicher Fasern Verwendung finden kann, liefert mit Soda gelöst auf ungebeizter Baumwolle unter Zusatz von Kochsalz rötlichgrauschwarze Färbungen von guter Waschechtheit. Durch Nachbehandlung mit Kupfersulfat wird die Nuance etwas grauer und die Echtheit etwas besser. Bessere Färbungen als im Kochsalzbade erhält man, wenn man unter Zusatz von Soda, Kochsalz und Schwefelnatrium färbt. Die so erhaltenen blauschwarzen Färbungen zeigen eine Echtheit, die noch nicht mit der Echtheit der Schwefelfarbstoffe konkurrieren kann, da das Produkt in starker Wäsche merklich an Intensität verliert und gleichzeitig mitgewaschenes Weiß rötlich angeblutet wird. Durch Nachbehandlung mit Kupfersulfat, wodurch die Nuance etwas schwärzlicher, grauer wird, wird zwar die Echtheit gebessert. Da aber eine Nachbehandlung von Schwefelfarbstoffen in der Praxis heute nur ungern vorgenommen wird, so muß die Echtheit des Farbstoffes als eine nicht befriedigende bezeichnet werden.«

Beim Erhitzen des Farbstoffes entstehen violette Dämpfe, die sich an kälteren Stellen zu einer stellenweise violetten, stellenweise dunkelblauen Masse verdichten.

Die genaue chemische Untersuchung der Substanz behalte ich mir vor und werde ich hierüber seinerzeit berichten.

Diazotierung der Amido-β-resorcylsäure.

1·5 *g* Amidoresorcylsäure wurden in verdünnter Salzsäure gelöst und eine Lösung von 0·85 *g* 90prozentigem Kaliumnitrit

langsam hinzufließen gelassen. Die Lösung färbt sich sofort braunrot und nach kurzer Zeit fällt ein rotes krystallinisches Pulver aus, das sofort abgesaugt wurde. Wird eine kleine Menge davon erhitzt, so tritt Verpuffung ein. Beim Kochen mit Wasser geht es unter Entwicklung von Stickstoff in Lösung; aus der braunroten Lösung konnte aber keinerlei krystallisierte Verbindung isoliert werden. Die Substanz zersetzt sich übrigens allmählich auch schon beim Stehen mit Wasser in der Kälte unter Stickstoffentwicklung und Bildung einer braunroten Flüssigkeit.

Trotzdem die Verbindung ihrer Zersetzlichkeit wegen nicht analysiert wurde, glaube ich doch, ihr auf Grund ihrer Entstehung und ihrer Eigenschaften die Zusammensetzung einer Diazo-β-Resorcylsäure zusprechen zu dürfen.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Über die Einwirkung von Blausäure auf Methyloldimethylacetaldehyd

von

MUDr. **Erhard Glaser.**

Aus dem chemischen Laboratorium des Hofrates Prof. Ad. Lieben an der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 29. Oktober 1903.)

Im Jahre 1899 erhielt Wessely[1] im hiesigen Laboratorium durch Kondensation von Isobutyraldehyd mit Formaldehyd mittels Kaliumcarbonat den Methyloldimethylacetaldehyd, welchem die Formel $(CH_3)_2 = C\begin{matrix}CH_2OH\\CHO\end{matrix}$ zukommt.

Da die Aldehyde leicht Blausäure addieren und aus den so erhaltenen Cyanhydrinen durch Verseifung α-Oxysäuren entstehen, versuchte ich auf Veranlassung des Herrn Hofrates Ad. Lieben aus dem oben erwähnten Aldehyd durch eine analoge Reaktion zu einem α-Oxylakton zu gelangen.

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix}CH_2OH\\CHO\end{matrix} + HCN = \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix}CH_2OH\\CH(OH)CN\end{matrix} \rightarrow$$

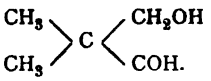
$$\rightarrow \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix}CH_2OH\\CHOH\,COOH\end{matrix} \rightarrow \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix}CH_2\text{———}O\\CHOH\text{—}CO\end{matrix}.$$

Die Darstellung eines derartigen Körpers war schon aus dem Grunde von Interesse, weil ähnliche Verbindungen in der Literatur nur spärlich verzeichnet sind.

---

[1] Monatshefte für Chemie, 1899, p. 91.

Einwirkung von Blausäure auf den Methyloldimethylacetaldehyd.



Das Ausgangsmaterial, das Methyloldimethylacetaldehyd, stellte ich nach dem von Wessely angegebenen Verfahren dar und reinigte es durch Umkrystallisieren aus Alkohol.

Die Anlagerung von Blausäure an den Aldehyd wurde in folgender Weise ausgeführt: 15 *g* des Aldehyds wurden in 200 *cm*³ Äther gelöst, zu der Lösung 20 *g* fein pulverisiertes Cyankalium hinzugefügt, das Gemisch durch Eis gekühlt und hierauf aus einem Tropftrichter langsam 30 *g* konzentrierte rauchende Salzsäure zufließen gelassen. Nach etwa 4 Stunden war der Prozeß beendigt. Es wurde nun die ätherische Lösung von der wässerigen getrennt und der Äther bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten gelassen, wobei eine sirupartige, gelbrote, nach Blausäure riechende Masse zurückblieb, aus der sich selbst nach mehrtägigem Stehen kein fester Körper abschied. Es wurde daher auf die Darstellung des reinen Cyanhydrins verzichtet und zur Verseifung des Reaktionsproduktes geschritten. Die Substanz wurde mit ungefähr der dreifachen Menge rauchender Salzsäure übergossen, in welcher sich dieselbe vollkommen löste, über Nacht stehen gelassen, mit Wasser verdünnt und dann durch zirka 6 Stunden auf dem Wasserbade unter Rückfluß erhitzt. Die wässerige Lösung wurde mit Äther in Schacherl's Apparat ausgezogen, die entwässerte Lösung über entwässertem Natriumsulfat getrocknet und der Äther abdestilliert. Der Abdampfrückstand, welcher eine dicke, rotbraun gefärbte Flüssigkeit darstellte, wurde nun der Destillation im Vakuum unterworfen.

Ich erhielt bei 11 *mm* Druck drei Fraktionen: Einen Vorlauf bis 110°, der hauptsächlich aus Methyloldimethylacetaldehyd bestand, eine zweite Fraktion von 110 bis 125°, die Hauptprodukt darstellte und noch eine geringe Menge von 125 bis 140° übergehenden Fraktion. Aus der zweiten Fraktion wurde durch mehrmaliges Destillieren eine zwischen

115 bis 117° übergehende Substanz erhalten, die zum Teile im Destillationsrohre, zum Teile in der Vorlage zu einer farblosen Krystallmasse erstarrte. Im Destillierkolben blieb sowohl bei der ersten Destillation als auch bei der der Hauptfraktion eine zähe harzige Masse zurück; auf die Untersuchung derselben wie auch des höher siedenden Anteils, aus dem trotz mehrfachen Destillierens kein einheitlicher Körper erhalten werden konnte, wurde verzichtet. Der bei 115 bis 117° übergehende Körper ist, wie aus den weiter angeführten Daten ersichtlich sein wird, das erwartete Oxylakton.

Dasselbe stellt eine durchscheinende Krystallmasse dar, die unter dem Mikroskope aus Drusen von durchsichtigen prismatischen Nadeln zusammengesetzt erscheint. Es schmilzt bei 55°, ist außerordentlich hygroskopisch und löst sich leicht außer in Wasser, in Äther, Benzol, Chloroform, Alkohol, Schwefelkohlenstoff.

Nach dem Trocknen über Schwefelsäure im Vakuum der Elementaranalyse unterworfen, ergab das Lakton folgende Werte:

I. 0·1778 *g* Substanz lieferten 0·3596 *g* CO_2 und 0·1208 *g* H_2O.

II. 0·1670 *g* Substanz lieferten 0·3386 *g* CO_2 und 0·1140 *g* H_2O.

III. 0·1844 *g* Substanz lieferten 0·3738 *g* CO_2 und 0·1268 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_6H_{10}O_3$
	I.	II.	III.	
C	55·15	55·29	55·28	55·38
H	7·55	7·58	7·64	7·69

Das Molekulargewicht wurde durch Bestimmen der Dampfdichte nach Bleier und Kohn ermittelt.

0·0168 *g* Lakton gaben mit Anilin als Heizflüssigkeit bei 11 *mm* Anfangsdruck eine Druckerhöhung von 145 *mm* Paraffinöl. Konstante 1135·6.

Daraus berechnet sich das Molekulargewicht zu 131·5.

Dem einfachen Laktonmolekül würde ein Molekulargewicht von 130 entsprechen. Zur Feststellung der Laktonnatur des vorstehend beschriebenen Körpers wurde das Calcium- und das Silbersalz dargestellt und analysiert.

2 *g* Lakton wurden mit 1 *g* frisch bereitetem Calciumoxyd und 100 cm^3 Wasser 2 Stunden am Rückflußkühler erhitzt, filtriert; das Filtrat durch Einleiten von CO_2 vom überschüssigen Calciumhydroxyd befreit, hierauf bis auf etwa 80 cm^3 abgedampft, von der geringen Menge ausgeschiedenen Calciumcarbonats getrennt und im Vakuum über Schwefelsäure gestellt. Hiebei verdunstete die Hauptmenge des Lösungsmittels und es schied sich das Calciumsalz krystallinisch ab. Dasselbe wurde von der Mutterlauge getrennt, mit wenig kaltem Wasser gewaschen und zwischen Fließpapier von noch anhaftender Feuchtigkeit befreit. Die lufttrockenen Krystalle wurden zur Analyse verwendet.

Zuerst wurde zur Bestimmung des Krystallwassergehaltes geschritten und zu diesem Zwecke das gewogene Calciumsalz im Toluolbade bis zum konstanten Gewichte getrocknet, abermals gewogen und dann zu CaO verascht.

Von dem Calciumsalz gaben:

I. 0·301 *g* Substanz 0·0404 *g* Wasser und 0·044 *g* CaO.
II. 0·1386 *g* Substanz 0·019 *g* Wasser und 0·0202 *g* CaO.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $(C_6H_{11}O_4)_2Ca+3H_2O$
	I.	II.	
Wasser.....	13·42	13·70	13·91

Der Wasserverlust entspricht einem Krystallwassergehalte von 3 Molekülen. In 100 Teilen des bis zur Gewichtskonstanz im Toluolbade getrockneten Salzes:

	Gefunden		Berechnet für $(C_6H_{11}O_4)_2Ca$
	I.	II.	
Ca.....	12·06	12·04	11·97

Zur Darstellung des Silbersalzes verfuhr ich in folgender se: $^1/_2$ *g* Lakton wurden in beiläufig 50 cm^3 Wasser gelöst

und so viel NH_3 hinzugefügt, bis die Flüssigkeit deutlich darnach roch, hierauf die Flüssigkeit auf dem Wasserbade eingeengt, um sie von dem überschüssigen NH_3 zu befreien und mit etwas weniger als der berechneten Menge Silbernitrat versetzt. Aus der Lösung schieden sich nach dem Eindampfen im Vakuum über Schwefelsäure zahlreiche grauweiß glänzende Nadeln ab.

Bei der Analyse derselben gaben:

0·072 *g* Substanz 0·01956 *g* Ag, d. i. 27 % Ag.
0·2144 *g* Substanz 0·0582 *g* Ag, d. i. 27·14 % Ag.

Da dieser Prozentgehalt sowohl auf 8 Moleküle Krystallwasser als auch auf ein Doppelsalz stimmte, eine direkte Krystallwasserbestimmung durch Trocknen im Toluolbade wegen der leichten Zersetzlichkeit des Silbersalzes sich nicht vornehmen ließ, so wurde zur Elementaranalyse geschritten:

0·1892 *g* Substanz lieferten 0·1256 *g* CO_2, 0·1148 *g* Wasser und 0·053 *g* Silber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_{11}O_4Ag + 8H_2O$	Berechnet für $C_{12}H_{23}O_8Ag$
C	18·10	18·04	35·73
H	6·73	6·76	5·70
Ag	28·0	27·06	26·8

Es ist also ein Silbersalz, welches mit 8 Molekülen Krystallwasser krystallisiert.

Acetylierung des Laktons.

Wie aus der oben angeführten Formel ersichtlich ist, mußte das Lakton eine alkoholische Hydroxylgruppe im Molekül enthalten. Um diese Annahme zu beweisen, versuchte ich, das Lakton in ein Monoacetylderivat überzuführen. Zu diesem Behufe wurden 2 *g* der Substanz mit $1^1/_2$ *g* entwässertem Natriumacetat und 8 *g* Essigsäureanhydrid in einem kleinen Fraktionierkolben am Rückflußkühler im Ölbade durch zirka

8 Stunden erhitzt; nach erfolgter Einwirkung wurde das Reaktionsprodukt, ein dickes gelbes Öl, in kaltes Wasser gegossen und bis zur Auflösung des überschüssigen Essigsäureanhydrids und des Natriumacetats stehen gelassen, hierauf mit Soda neutralisiert und das Gemisch wiederholt mit Äther ausgeschüttelt und die ätherische Lösung über entwässertem Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterblieb ein gelblich gefärbtes Öl, das der Destillation im Vakuum unterworfen wurde; es ging fast alles, von einem kleinen, schwach sauer reagierenden Vorlaufe abgesehen, bei einem Drucke vom 11 *mm* zwischen 122 bis 125° über. Das so erhaltene Acetylderivat stellte eine farblose, fast geruchlose Flüssigkeit dar. Die Analyse desselben lieferte folgendes Resultat:

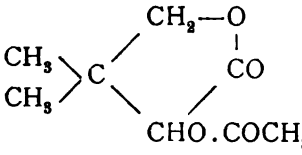
I. 0·1266 *g* Substanz gaben 0·2604 *g* CO_2 und 0·0864 *g* H_2O.
II. 0·1532 *g* Substanz gaben 0·3144 *g* CO_2 und 0·0980 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_8H_{12}O_4$
	I.	II.	
C	56·09	55·97	55·81
H	7·23	7·10	6·97

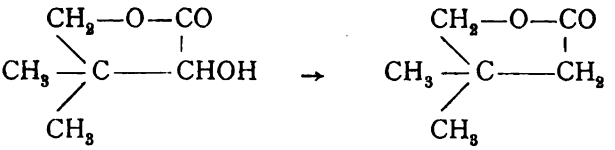
Die Dampfdichtebestimmung dieses Körpers wurde nach der Methode von Bleier und Kohn im Vakuum ausgeführt. 0·022 *g* Substanz wurden im Anilindampfe zur Vergasung gebracht und bewirkten eine Druckerhöhung von 136 *mm* Paraffinöl. Konstante 1080.

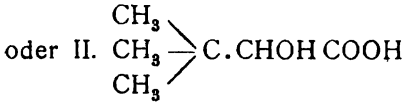
Daraus berechnet sich das Molekulargewicht zu 174·7. Die Theorie verlangt 172 für

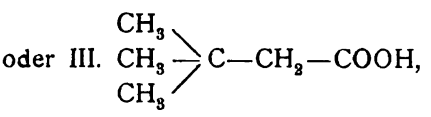


Da es denkbar war, daß das Lakton, beziehungsweise die entsprechende Dioxysäure durch Ersatz eines oder beider

alkoholischer Hydroxylgruppen in der letzteren, durch Wasserstoff in das Lakton I oder in Trimethylmilchsäure II, endlich in Trimethylpropionsäure III übergehen könnte,







so versuchte ich, durch Einwirkenlassen von Natriumamalgam oder rauchender Jodwasserstoffsäure auf das von mir gewonnene Lakton zu diesen Verbindungen zu gelangen. Die Versuche ergaben jedoch, wie ich gleich eingangs bemerken muß, ein negatives Resultat.

Natriumamalgam wirkt nämlich auf das Lakton trotz der Verwendung eines großen Überschusses an Amalgam und mehrfacher Variation der Versuchsbedingungen gar nicht ein. Jodwasserstoffsäure dagegen verwandelt das Ausgangsmaterial in eine schwarze kohlige Masse, die wegen ihrer Beschaffenheit (sie war selbst in siedendem Alkohol unlöslich) nicht weiter untersucht wurde.

Läßt man bei der Darstellung des Laktons die salzsaure Lösung mit der ätherischen, das Cyanhydrin enthaltenden 2 bis 3 Tage in Berührung, so scheiden sich nach dem Verdunsten des Äthers neben einer öligen Flüssigkeit weiße, schöne, nadelförmige Krystalle ab. Diese Krystalle sind nicht etwa Cyanhydrin, denn der Körper ist stickstoffrei, in Alkohol schwer löslich, dagegen sehr leicht in Äther. Er schmilzt bei 156°, läßt sich leicht sublimieren und ist in Alkalien unlöslich. Die aus Äther umkrystallisierte Verbindung lieferte bei der Analyse folgendes Resultat:

I. 0·143 *g* Substanz gaben 0·3466 *g* CO_2 und 0·1224 *g* H_2O.

II. 0·1472 *g* Substanz gaben 0·3574 *g* CO_2 und 0·1356 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	
	I.	II.
C.....	66·10	66·21
H.....	9·51	10·2

Bei der Molekulargewichtsbestimmung nach Bleier und Kohn mit Anilin als Heizflüssigkeit und 9 *mm* Anfangsdruck und einer Konstante von 1080 gaben

I. 0·0236 *g* Substanz eine Druckerhöhung von 88 *mm* Paraffinöl,

II. 0·0240 *g* Substanz eine Druckerhöhung von 86 *mm* Paraffinöl,

was einem Molekulargewicht im ersten Falle von 289·6, im zweiten von 301 entspricht.

Wird nun nach dem Absaugen der vorerwähnten Krystalle die zurückgebliebene ölige gelbrote Flüssigkeit in der früher beschriebenen Weise mit Salzsäure übergossen und auf dem Wasserbade gekocht, dann im Schacherl'schen Apparat ausgezogen, so scheiden sich in der ätherischen Lösung schöne rhombische Krystalle ab, die vollkommen durchsichtig sind und einen Schmelzpunkt von 182° besitzen.

Bei der Analyse gaben:

0·1440 *g* Substanz 0·3376 *g* CO_2 und 0·1226 *g* H_2O, d. i. in 100 Teilen C 63·94 und H 9·46

Die Dampfdichtebestimmung nach Bleier und Kohn mit Anilin als Heizflüssigkeit bei 8 *mm* Anfangsdruck und einer
" stanten von 1080 ergibt eine Druckerhöhung von 96 *mm*
ıffinöl bei Verwendung von 28 *mg* Substanz. Daraus be-
ınet sich das Molekulargewicht mit 315. Lakton konnte bei
er Art von Darstellungsversuch nicht gewonnen werden;
r die Natur der beiden erwähnten krystallisierten Körper

kann derzeit noch kein Urteil abgegeben werden, da wegen Mangels an Material die Untersuchung hierüber nicht abgeschlossen werden konnte.

Zum Schlusse meiner Arbeit erfülle ich die angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Hofrat A. Lieben, für das warme Interesse, das er meiner Arbeit entgegenbrachte, meinen herzlichsten Dank auszusprechen, auch sehe ich mich veranlaßt, dem Herrn Dr. Cäsar Pomeranz für die freundliche Förderung meiner Arbeit zu danken.

Über die Einwirkung der salpetrigen Säure auf die Amide der Malonsäure und ihrer Homologen

(I. Abhandlung, I. Teil)

von

Dr. **Florian Ratz.**

Aus dem Institute für medizinische Chemie der Universität Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 2. Juli 1903.)

Die Bedenken Kolbe's, welche dieser gegen die herrschende Vorstellung über die Konstitution des Harnstoffes und der Malonsäure erhoben hat, veranlaßten Prof. K. B. Hofmann anfangs der Neunzigerjahre zu vergleichenden Untersuchungen, wobei er eine eigentümliche Reaktion beobachtete, welche das Malonamid in wässeriger Lösung mit rauchender Salpetersäure gibt. Es zeigte sich nämlich, daß nicht, wie man erwarten durfte, unter Stickstoffentwicklung die Malonsäure rückgebildet, sondern daß das Malonamid zum größten Teile in einen in Wasser schwer löslichen, gut krystallisierenden Körper übergeführt wird.

Da eingehende Untersuchungen auf dem einschlägigen Gebiete nicht vorlagen, nahm ich auf Veranlassung Prof. Hofmann's das Studium dieser Reaktion neuerdings auf und ' ' nte die Untersuchung zunächst auf die ersten Homologen Malonamids aus.

Salpetrige Säure wirkt zwar auf Säureamide im all- ıeinen nicht in so energischer Weise ein wie auf Alkylamine, ⁻erhin findet aber in den meisten Fällen ziemlich rasch

die Rückbildung der Säure unter Abspaltung des Amidstickstoffes statt.

Es zeigte sich nun, daß die Amidgruppen der Diamide der Malonsäure, Isobernsteinsäure und deren Homologen unter gewissen Bedingungen gegen salpetrige Säure sehr resistent sind, während das Amid der Äthylenbernsteinsäure sich normal verhält. Bei den erstgenannten Körpern ist die Resistenz der Amidgruppe gegen salpetrige Säure mit der Entstehung neuer Stickstoffderivate verbunden, deren relativ rasche Bildungsweise und Schwerlöslichkeit in Wasser wohl die Hauptursache ist, daß nur ein kleiner Anteil der Amide in normaler Weise reagiert.

Die eigentümliche Umsetzung der genannten Diamide mit salpetriger Säure zu neuen Stickstoffderivaten dürfte mit der labilen Bindung der Methylenwasserstoffe der Malonsäure, beziehungsweise mit der tertiären Natur eines der Kohlenstoffatome der alkylierten Malonsäuren zusammenhängen; weiteren Versuchen ist es vorbehalten, diesen Zusammenhang genauer nachzuweisen.

Rücksichtlich der Beständigkeit der Amidgruppen, vollkommen gleiches Verhalten mit der Malonsäure zeigend, unterscheiden sich die alkylierten Malonsäuren wesentlich von der ersteren in Hinsicht der gebildeten Stickstoffderivate: Malonamid liefert ein anscheinend die Nitrogruppe enthaltendes Derivat, die alkylierten Malonamide dagegen Nitrosoderivate.

Ob beim Malonamid tatsächlich der in der aliphatischen Reihe relativ seltene Fall direkter Nitrierung vorliegt, konnte noch nicht endgiltig entschieden werden. Gewisse Tatsachen sprechen wohl dafür, daß dem aus dem Malonamid entstandenen Stickstoffderivate die Konstitution eines symmetrisch gebauten Nitromalonamids zukomme, anderseits wurden im Laufe der Untersuchung Beobachtungen gemacht, die mit dieser Auffassung nicht gut in Übereinstimmung zu bringen sind. Überdies läßt das Hauptargument für dieselbe (die Überführbarkeit des Nitroderivates in Amidomalonsäure durch Kochen der wässerigen Lösung mit Natriumamalgam) immerhin noch andere Strukturverhältnisse als möglich erscheinen.

Die eigentümliche Umwandlung zu einem Isonitrosokörper, welche das genannte Derivat in wässeriger Lösung erleidet — eine Beobachtung, die bei Nitrokörpern vereinzelt dastünde —, ließ an der Annahme eines Nitroderivates zweifeln. Auch würde die Auffassung als Nitromalonamid erfordern, daß im nitrierten Produkte die beiden ursprünglichen $-CONH_2$-Gruppen des Malonamids enthalten wären; vergleichende Versuche über die Geschwindigkeit, mit der die Abspaltung der beiden in Form von Amidogruppen angenommenen Stickstoffatome erfolgt, ließen gleichfalls diese Voraussetzung nicht ganz unzweifelhaft erscheinen, wenn man auch einwenden mag, daß unsere Strukturformeln dynamischen Verhältnissen kaum Rechnung tragen. Endlich deuten die Tatsachen, die beim Abbau sowohl des fraglichen Nitrokörpers als auch eines seiner (direkt und auch synthetisch erhaltenen) Umwandlungsprodukte beobachtet wurden, eher auf einen nicht symmetrischen Bau hin. Die glatte Aufspaltbarkeit des fraglichen Nitrokörpers in Cyansäure und einen Rest, welcher alkyliert nicht mehr die Eigenschaften eines Nitrokörpers zeigt, scheint gegen die Annahme der Nitrogruppe, die kräftige Bindung des als Ammoniak eliminierbaren Stickstoffatoms in dem Spaltungskörper, die sich bei kalischer und saurer Verseifung verrät, gegen die Existenz einer $CONH_2$-Gruppe in demselben zu sprechen. Die Schwierigkeiten in der Erklärung dieser Tatsachen bleiben zum Teil auch bestehen, wenn man statt der Nitrogruppe die Existenz einer Isonitrogruppe annimmt. Weitere entscheidende Argumente sind aus der Untersuchung des alkylierten Spaltungskörpers und der Bromsubstitutionsprodukte sowie der Synthese aus Nitroessigsäureester zu erwarten. Um die Publikation der bisherigen Versuche nicht noch weiter zu verzögern, werden diese, soweit sie gediehen sind, hier veröffentlicht.[1]

Die Amide der alkylierten Malonsäuren liefern, wie erwähnt, wesentlich andere Stickstoffderivate. Ihren Bruttoformeln und ihrem Verhalten gegen Phenolschwefelsäure nach

[1] Ich beabsichtige, die Untersuchung auch auf die alkylierten Nitroamide, welche bis auf ein Derivat, das Dimethylnitromalonamid, noch unbekannt sind, auszudehnen und möchte mir hiemit die Bearbeitung dieses Gebietes vorbehalten.

entsprechen sie echten, in der aliphatischen Reihe so selten beobachteten Nitrosokörpern. Dieses dem Malonamid gegenüber verschiedene Verhalten der Amide der alkylierten Malonsäuren ist gewiß in ihrer tertiären Natur begründet. Die erhaltenen Nitrosoderivate waren glatt in isomere, schwach saure, sehr labile Verbindungen überführbar, die quantitativ in Cyansäure und α-Isonitrososäureamide spaltbar sind.

Über die Nitrierung der alkylierten Malonamide wird in Abhandlung II berichtet werden.

I. Einwirkung nitroser Salpetersäure auf Malonamid.

Bildung des Nitromalonamides. Das bei Einwirkung rauchender Salpetersäure vom spezifischen Gewichte 1·47 bis 1·50 auf in Wasser gelöstes Malonamid gebildete Produkt wurde als Nitromalonamid erkannt. Die im Vakuum gewichtskonstante Substanz hatte die Zusammensetzung:

	Gefunden	Berechnet für $C_3H_5O_4N_3$
C	24·57	24·48
H	3·40	3·43
N	29·41	28·63
Mol. Gew. (in Alkohol)	160	147

Es zeigte sich, daß der gleiche Körper auch durch Einwirkung ausgekochter Salpetersäure auf das in konzentrierter Schwefelsäure suspendierte Amid sowie bei Zusatz wässeriger Natriumnitritlösung zur eisgekühlten salzsauren Amidlösung entsteht, während die salpetrigsäurefreie konzentrierte Salpetersäure ohne Einwirkung bleibt. Dagegen vermag absolute Salpetersäure das trockene Amid in den Nitrokörper überzuführen.

Richemann und Orton[1] waren im Jahre 1895 auf gleichem Wege zu diesem Körper gelangt. Die Angaben der Autoren wurden unabhängig von deren Publikation bestätigt gefunden.

Als günstigste Darstellungsart, bei welcher der fragliche Körper in einer Ausbeute bis zu 86% der berechneten Menge

[1] Journ. of Chem. Soc., 1895, I, 1002; Berl. Ber., XXVIII, R. 1053.

erhalten werden kann, wurden folgende Bedingungen ermittelt. Ein Teil Malonamid wird in fünf Teilen Wasser verteilt, auf ungefähr 10° abgekühlt, dann werden 8·3 Teile kalter rauchender Salpetersäure (1·47 bis 1·48; 1 cm^3 = 11 cm^3 $^1/_{10}$ normale $KMnO_4$) in zwei Portionen unter beständigem kräftigen Schwenken und guter Wasserkühlung zugefügt, worauf sich der Körper rasch abzuscheiden beginnt. Nach etwa 15 Minuten ist die Reaktion beendet; man saugt von dem Krystallbrei sehr rasch ab und wäscht ihn mit Wasser und Alkohol, bis keine freie Säure nachzuweisen ist. Der Prozeß muß, ohne daß die Temperatur zu hoch ansteigt, rasch verlaufen, da sich sonst die zersetzende Wirkung der Salpetersäure stärker geltend macht. Eiskühlung verzögert die Reaktion zu sehr und drückt sichtlich die Ausbeute herab.

Das Nitromalonamid hat stark saure Eigenschaften, treibt aus Carbonaten Kohlensäure aus, bildet gut charakterisierte, einbasische Salze — z. B. das Silbersalz[1] $AgC_3H_4O_4N_3$, gefunden mit 42·56% Ag, berechnet 42·48% — läßt sich aber durch Einwirkung von Jodalkyl auf das Silbersalz bei gewöhnlicher Temperatur und bei 100° nicht alkylieren. Es tritt wohl allmählich Bildung von Jodsilber ein, jedoch unter Rückbildung des ursprünglichen Nitrokörpers, dessen Identität mit dem Ausgangskörper durch seinen Zersetzungspunkt, die Elementaranalyse (N gefunden 28·67%, berechnet 28·63%) und die Löslichkeitsverhältnisse konstatiert wurde.

Das Nitromalonamid ist genügend resistent, um es aus kochendem Wasser leicht umkrystallisieren zu können; läßt man aber die wässerige Lösung ungefähr eine halbe Stunde kochen, so scheidet sich nach dem Erkalten von dem in kaltem Wasser sehr schwer löslichen Körper, wie Hofmann zuerst beobachtet hat, nichts mehr ab. Orientierende Versuche zur Untersuchung dieses sich als recht kompliziert erweisenden Vorganges machten es wünschenswert, zur Aufklärung des- [illegible] en auch die verseifende Wirkung von Alkalien und Säuren [illegible] studieren. Da sich hiebei Bedenken gegen die bisherige [illegible] fassung der Konstitution des Nitromalonamids ergaben,

[1] Dasselbe ist weiß und nicht gelb, wie in der Literatur angegeben ist.

wurde die Untersuchung auf eine Reihe weiterer Reaktionen sowohl des Nitromalonamids, als auch seiner Umwandlungs- und Spaltungsprodukte ausgedehnt.

1. Verseifung des Nitromalonamids durch Säuren und Alkalien.

Kocht man das Nitromalonamid in wässeriger Lösung mit Säuren oder Alkalien, so kann man, ebenso wie beim Malonamid, bei genügend langer Einwirkung zwei Atome Stickstoff vollständig als Ammoniak abspalten. Es zeigt jedoch, wie aus Tabelle II (S. 8.) zu ersehen ist, im Vergleiche zu dem Malonamid eine so bedeutende Widerstandsfähigkeit insbesondere gegen Alkalien, daß man das Vorhandensein der bisher angenommenen $CONH_2$-Gruppen zu bezweifeln und die Abspaltung von Ammoniak nicht als glatten Verseifungsprozeß, sondern als sekundäre Reaktion nach vorausgegangener Umlagerung aufzufassen geneigt wäre. Es sei darauf hingewiesen, daß z. B. das Trinitrosopropan, ein von Pechmann zuerst erhaltener Körper,[1] der auch aus einem anderen Gesichtspunkte zum Vergleich herangezogen wurde (siehe p. 13), mit Kali unter denselben Bedingungen gleichfalls ein Atom Stickstoff, und zwar kaum langsamer in Form von Ammoniak abspaltet als das Nitromalonamid, welche Reaktion nur durch eine vorausgegangene Umlagerung erklärt werden kann.

Um die im Verlaufe der Untersuchung in Betracht gezogenen Körper rücksichtlich ihres Vermögens, mit Säuren und Alkalien Ammoniak abzuspalten, vergleichen zu können, war in erster Linie die Geschwindigkeit, mit welcher diese Reaktion ceteris paribus verlauft, maßgebend. Da das Reaktionstempo, wie vorauszusehen, nicht bloß vom Mengenverhältnisse der reagierenden Substanzen, sondern auch von deren Konzentrationen abhängig ist, mußte bei den Bestimmungen auf konstante Konzentration Rücksicht genommen werden. Außerdem konnte in den meisten Fällen wegen der Trägheit der Reaktion nur bei höherer Temperatur operiert werden.

[1] Berl. Ber., XXI, 2991.

Am einfachsten und für die vorliegenden Zwecke hinreichend genau ließen sich diese Bedingungen durch Destillation im Dampfstrome und periodische Bestimmung des ins Destillat übergegangenen Ammoniaks erfüllen. Zur Erhaltung konstanter Konzentration wurde das Destillationsgefäß mit einer Flamme geheizt, die durch einen Vorversuch möglichst genau reguliert war.

Die Methode ließe sich natürlich durch geeignete Modifikationen verfeinern. Es handelte sich aber hier zunächst nur um die Gewinnung orientierender Zahlen und nicht etwa um die Ermittlung von Reaktionskonstanten. Zu letzterem Zwecke wäre ja überdies in jedem einzelnen Falle der Nachweis zu erbringen gewesen, daß sekundäre Reaktionen und Umlagerungen nicht oder nur in untergeordnetem Maß auftreten.[1]

a) Verseifung durch Schwefelsäure.

Zur Verseifung wurde eine Lösung von einem Molekül Nitromalonamid in 49 *l* Wasser mit 50/2 Molekülen H_2SO_4 im Dampfstrom eine bestimmte Zeit erhitzt, sodann mit 70 Molekülen KOH übersättigt, das gebildete Ammoniak im Dampfstrom abgetrieben und periodisch titriert. Da zum vollständigen Übertreiben des gebildeten Ammoniaks eine gewisse Zeit erforderlich ist, innerhalb welcher sich aber auch schon die verseifende Wirkung des Alkalis auf den unverseiften Anteil geltend macht, konnten für die der sauren Verseifung entsprechenden Stickstoffmengen nur genäherte Werte durch geeignete Extrapolation ermittelt werden. Aus der folgenden Tabelle ist ersichtlich, daß unter den gegebenen Bedingungen die einem Atom entsprechende Stickstoffmenge nach etwa 30 Minuten dauernder Einwirkung, der gesamte Amidstickstoff aber erst nach ungefähr 200 Minuten abgespalten wird.

---

[1] Solche wurden in der Tat in mehreren Fällen konstatiert. Einige Fälle
, Verseifung, bei welchen die Kenntnis der genauen Reaktionskonstanten
esonderem Interesse wäre, werden Gegenstand einer speziellen Unter-
ng sein.

Tabelle I.

	Mit H_2SO_4 erhitzt, Minuten				
	30	60	90	135	180
	N im Destillat, 1 Atom = 100				
Hierauf mit KOH destilliert:					
5 Minuten	67·4	115·2	146·8	178·4	196·3
10 »	73·0	120·0	149·7	180·8	198·2
15 »	78·4	123·1	153·0	182·7	199·5
20 »	83·1	125·7	155·3	184·5	200·2
30 »	90·6	130·6	159·1	187·3	201·4
Für die saure Verseifung extrapolierte Werte	66·2	115·6	146·9	177·9	197·6

b) Verseifung durch Kali.

Diese wurde an dem Nitromalonamid und Malonamid in gleicher Weise durchgeführt. Es wurde ein Molekül Nitromalonamid mit 79 Molekülen KOH in 66 *l* Wasser wie vorbeschrieben destilliert. Aus Tabelle II ist ersichtlich, daß nach 7 Minuten langer Einwirkung vom Malonamid schon 85 %, dagegen vom Nitromalonamid erst 5 % des Amidstickstoffes abgegeben werden. Die einer Amidogruppe entsprechende Menge wird bei letzterem erst nach zirka 90 Minuten verseift, während selbst nach 300 Minuten langer Destillationsdauer noch nicht der ganze Amidstickstoff abgespalten ist.[1]

[1] Über die mit der kalischen Verseifung verbundene Spaltung siehe im zweiten Teile der ersten Abhandlung: Einwirkung von Ammoniak auf das Nitromalonamid.

Tabelle II.

Abgespaltener N; 1 Atom = 100				
Destillationsdauer in Minuten	Malonamid	Nitromalonamid	Destillationsdauer in Minuten	Nitromalonamid
7	169	10	100	108
14	189	20	140	130
20	193	—	180	147
30	—	40	220	161
40	196	—	260	171
60	198	73	300	180
80	—	95		

2. Einwirkung von Wasser bei 100°.

Wie oben erwähnt, verliert eine siedend konzentrierte, wässerige Lösung des Nitrokörpers bei andauerndem Kochen ($^1/_2$ Stunde) vollständig ihre Krystallisationsfähigkeit. Die nächstliegende Vermutung, daß dieser Erscheinung eine verseifende Wirkung des Wassers zugrunde liege, war zwar bei der großen Resistenz des Körpers gegenüber Säuren und Alkalien wenig wahrscheinlich, wurde aber durch weitere Versuche zum Teile bestätigt. Die Wirkung des Wassers beschränkt sich jedoch durchaus nicht auf die Verseifung; sie ist vielmehr bedeutend komplizierter und führt auch zur Bildung neuer Derivate, zum Teil unter Schonung der verseifbaren Stickstoffatome. Endlich deutet das beobachtete Auftreten von Kohlensäure und Cyanwasserstoff auf teilweise vollständige Zersetzung hin. Ob sich unter den Zersetzungsprodukten auch Stickstoff oder Stickoxydul vorfindet, konnte mangels geeigneter Apparate nicht konstatiert werden. Es war nur die Feststellung möglich, daß zwei Atome Sticktoff auch bei längerer Einwirkung von Wasser bei 100° noch als Ammoniak eliminierbar sind.

a) Verseifende Wirkung. Zur quantitativen Ermittlung derselben wurde ähnlich verfahren wie bei der Untersuchung

der Verseifung durch Säuren und Alkalien. Es wurde ein Molekül in 49 *l* gelöst, im Dampfstrome destilliert und das Ammoniak mit Kali abgetrieben. Die bei der Verseifung durch Säuren angestellten Erwägungen gelten auch hier; es mußte daher die verseifte Stickstoffmenge durch geeignete Extrapolation berechnet werden. Wie aus den Zahlen der Tabelle III ersichtlich ist, werden durch die Einwirkung strömenden Wasserdampfes (die Dauer der Einwirkung betrug 96 Minuten) ungefähr 35 % der zwei Atomen entsprechenden Stickstoffmenge durch Kali leicht als Ammoniak abgespalten. Die verseifende Wirkung reinen Wassers ist somit an und für sich sehr träge, in Hinsicht auf die große Resistenz des Nitromalonamids gegen verdünnte Säuren und Alkalien aber doch relativ groß. Auf gleiche Einwirkungsdauer (96 Minuten) bezogen, verseift normale H_2SO_4 nur ungefähr die doppelte, 1·2normale KOH in den S. 7 und 8 angeführten relativen Konzentrationen nur etwa die anderthalbfache Menge des Nitrokörpers als reines Wasser.

Tabelle III.

Dauer der Destillation mit KOH in Minuten	Abgespaltener N, 1 Atom = 100
5	69·7
10	76·3
15	81·7
20	86·2
30	94·3

Hieraus wurde durch Extrapolation als Wert der Verseifung durch Wasser 69·1 berechnet.

Es war auch von Interesse, zu ermitteln, wie viel in Form von Ammoniak abspaltbarer Stickstoff sich nach der Einwirkung des Wassers noch vorfindet. Zu diesem Zwecke wurde nach vorausgegangener Destillation im Dampfstrome (123 Minuten) mit Schwefelsäure komplet verseift und hierauf das Ammoniak mit Kali abgetrieben. Die Konzentrationsverhältnisse wurden den früheren Versuchen entsprechend gewählt.

Es fanden sich nun im Destillationsrückstande nur mehr etwa 80% des ursprünglich vorhandenen, verseifbaren Stickstoffes (2 Atome). Bei näherer Verfolgung des Gegenstandes zeigte es sich aber, daß ins Destillat eine mit den Wasserdämpfen flüchtige Substanz übergeht, die in Form von NH_3 leicht abspaltbaren Stickstoff enthält. Ohne das darauf bezügliche Zahlenmaterial mehrerer gut übereinstimmender Versuche anzuführen, sei nur erwähnt, daß die Summe des im Rückstande und Destillat vorgefundenen verseifbaren Stickstoffes etwa 96% des ursprünglichen ausmacht. Hieraus ist zu schließen, daß die beiden verseifbaren Stickstoffatome des Nitromalonamids durch Wasser bei 100°, wenn überhaupt, so fast nur im Sinne einer verseifenden Wirkung angegriffen werden. Ein Teil dieses Stickstoffes erscheint in Form eines mit Wasserdämpfen flüchtigen Körpers. Die Natur desselben wurde vorläufig noch nicht ermittelt.

Infolge der verseifenden Wirkung des Wassers wird auch noch unverändertes Nitromalonamid dadurch der Krystallisation entzogen, daß die Verseifung zur Bildung von wasserlöslichem Ammoniumsalze Anlaß gibt. Dampft man nämlich eine durch eine halbe Stunde gekochte wässerige Lösung (1:50) im Wasserbade ein, wozu 2 Stunden erforderlich waren, so gibt die stark konzentrierte Lösung nach dem Impfen mit Nitromalonamid keine Ausscheidung, scheidet aber auf Zusatz verdünnter Schwefelsäure eine reichliche Krystallisation aus. Der ausgeschiedene Körper ist seinem Zersetzungspunkte, seiner Zusammensetzung (3·72% H, 25·12% C, 29·66% N) und seinen Löslichkeitseigenschaften nach identisch mit Nitromalonamid. Da die Möglichkeit einer anderweitigen Salzbildung ausgeschlossen ist, so kann dasselbe nur in Form des Ammoniumsalzes in Lösung vorhanden gewesen sein.

Aber auch unter Berücksichtigung dieser indirekten Wirkung ist die Verseifung mit Wasser doch so langsam, daß auf sie allein die früher erwähnte mangelnde Krystallisationsfähigkeit durchaus nicht zurückgeführt werden kann; auch die tiefergreifende Zersetzungen deutenden Reaktionsprodukte treten nur in so geringer Menge auf, daß sie für die Erklärung nicht in Betracht kommen. So z. B. werden von Blausäure

nach 35 Minuten langem Kochen erst 0·25% abgespalten. Es wird vielmehr ein größerer Anteil des Nitromalonamids, ohne der Verseifung oder tiefergehenden Zersetzungen zu unterliegen, in neue wasserlösliche Derivate überführt.

b) Umwandlungsprodukte. Vor Isolierung der Umwandlungsprodukte wurde zunächst die Zeit ermittelt, welche zur vollständigen Umwandlung des Nitromalonamids erforderlich ist. Es zeigte sich, daß hiezu $1^1/_2$ stündiges Kochen genügt. Es wurden nun immer ein Teil desselben mit 50 Teilen Wasser $1^1/_2$ bis 2 Stunden lang gekocht, hierauf durch Verteilung auf mehrere Schalen möglichst rasch etwa innerhalb $2^1/_2$ Stunden im Wasserbade eingeengt und in der Kälte einige Stunden stehen gelassen. Es scheidet sich hiebei eine geringe Menge eines bräunlichgelben Körpers in mikroskopischen harnsäureähnlichen Drusen ab (das Derivat *B*, siehe S. 60). Die Mutterlauge bildet eine sirupöse, rötlichgelbe Flüssigkeit, die lebhaft nach Blausäure riecht und aus welcher weder durch Fällung mit Alkohol, noch durch Eindunsten im Vakuum eine analysenfähige Substanz erhalten werden konnte; sie gibt aber mit Kupfer-, Blei- und Silberacetat schwerlösliche Fällungen. Zur Isolierung dieses weiteren Umwandlungsproduktes (des Körpers *A*) wurde die wässerige Mutterlauge mit Kupferacetatlösung in geringem Überschusse gefällt, der grüne Niederschlag abgesaugt, gewaschen, in Wasser aufgeschlämmt und mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Die vom Schwefelkupfer abfiltrierte, schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit erstarrte nach sehr starkem Einengen zu einem Krystallbrei. Die durch Absaugen getrennten Krystalle schmolzen unter Zersetzung bei 171°; ihre Mutterlauge lieferte nach starkem Einengen eine neuerliche Krystallisation des gleichen Körpers: des Derivates *A*.

Über die Versuche, aus der Mutterlauge der vorläufig mit *A* und *B* bezeichneten Umwandlungsprodukte noch weitere Derivate zu isolieren, siehe S. 67.

Untersuchung des Derivates A.

Eigenschaften.

Das Derivat *A* bildet in Wasser, Methyl-, Äthylalkohol und Aceton leicht-, in Äther, Benzol und Chloroform schwerlösliche,

schwach gelblich gefärbte Nadeln, die ziemlich scharf bei 171 bis 172° unter lebhafter Zersetzung schmelzen. Seine wässerige Lösung gibt mit Metallsalzen der Mineralsäuren keine Fällungen, wohl aber mit den Acetaten, verhält sich also als schwache Säure. Die Kupferverbindung ist, wie oben erwähnt, grün (mikroskopische Nadeln), die Silberverbindung lebhaft eigelb, aus verdünnten Lösungen in konzentrisch gruppierten, grünlichgelben Nadeln sich ausscheidend, die Bleiverbindung weiß, amorph, im Überschusse von Bleiacetat löslich.

Der Körper behält im Vakuum konstantes Gewicht und gibt bei der Analyse Zahlen, die der einfachsten Formel $C_3H_5O_3N_3$ gut entsprechen.

	Gefunden	Berechnet für $C_3H_5O_3N_3$
C	27·93	27·48
H	3·96	3·72
N	32·15	32·06
Mol. Gew. (in Wasser)	137	131

Die Silberverbindung, welche sich beim Erhitzen sehr rasch zersetzt, bleibt im Vakuum auch gewichtskonstant. Ihr Silbergehalt entspricht vollständig dem eines einbasischen Salzes der Formel $AgC_3H_4O_3N_3$.

	Gefunden	Berechnet für $AgC_3H_4O_3N_3$
Ag	45·37	45·34

Im Derivat *A* scheint somit eine einbasische Säure der Formel $C_3H_5N_3O_3$ vorzuliegen.

Die bisher beschriebenen Körper dieser Zusammensetzung weichen in ihren Eigenschaften wesentlich von denen des Derivates *A* ab, bis auf das Trinitrosopropan (l. c.), welches Pechmann aus Dinitrosoaceton erhalten hat. Sowohl der Zersetzungspunkt (171°) als auch die sonstigen allerdings etwas knapp beschriebenen Eigenschaften ließen eine Identität dieser Körper als möglich erscheinen. Durch die Güte des seither verstorbenen Autors kam ich in den Besitz des Originalpräparates und konnte eine Vergleichung vornehmen. Die darauf bezüglichen Versuche, die in einem Punkte eine

Korrektur der Originalangaben nötig machen, werden anhangsweise in der zweiten Abhandlung mitgeteilt. Hier sei nur erwähnt, daß unser Derivat *A* mit dem Pechmann'schen Körper nicht identisch ist, allerdings aber in mehrfacher Beziehung ein ähnliches Verhalten zeigt.

Von seiner Muttersubstanz unterscheidet sich nach der Bruttoformel das Derivat *A* nur durch ein Minus von einem Atom Sauerstoff. Man konnte annehmen, daß an seiner Bildung ein Reduktionsprozeß beteiligt sei. Da es nicht ausgeschlossen war, daß der zur vorbeschriebenen Isolierung verwendete Schwefelwasserstoff einen solchen reduzierenden Einfluß ausübte, war der Nachweis zu liefern, daß sich das Derivat *A* auch schon im ursprünglichen Reaktionsprodukte vorfindet. Der Versuch, die Verwendung des Schwefelwasserstoffes durch Umsetzung des Blei- oder Barytniederschlages mit Schwefelsäure, respektive Kohlensäure zu umgehen, hatte nicht den gewünschten Erfolg; es wurde daher die Fraktionierung des Reaktionsproduktes mit Kupferacetat und die Analyse der (4) Fraktionen gewählt. Mit Ausnahme einer kleinen Vorfraktion, die einen erheblich niederen Kupfergehalt aufwies, zeigten die Fraktionen gleiche Zusammensetzung, entsprechend der Formel $Cu(C_3H_4N_3O_3)_2+H_2O$, und gaben auch die für das Derivat *A* als charakteristisch gefundene Reaktion mit Ferrosalzen.

	Fraktion			
	I	II	III	IV
CuO	23·25	23·50	24·01	24·17
H_2O	—	—	5·17	—
N	—	—	26·54	—

	Berechnet für	
	$(C_3H_4O_3N_3)_2Cu$	$(C_3H_4O_3N_3)_2Cu+H_2O$
CuO	24·54	—
H_2O	—	5·27
N	26·03	—

Daraus ist zu schließen, daß der zur Isolierung benützte Schwefelwasserstoff keinen Einfluß auf die Bildung des

Derivates *A* hat und dieses gewiß schon im Reaktionsprodukte selbst enthalten ist.

Die geringe Ausbeute an dem Derivat *A* (nur etwa 16% des Ausgangsmaterials) sowie die Schwierigkeit, seine Bildungsweise aus dem Nitromalonamid zu erklären, ließen anfänglich auch bezweifeln, ob es überhaupt dem Nitromalonamid und nicht vielleicht einer Verunreinigung desselben entstammt. Zur Ermittlung dessen wurde eine größere Menge des in Verwendung gekommenen Materials einer fraktionierten Krystallisation aus 50% Alkohol unterzogen. Es erwies sich hiebei als vollständig einheitlicher Körper, so daß das Derivat *A* zweifellos dem Nitromalonamid entstammen muß. Seine geringe Ausbeute dürfte zum Teile darin begründet sein, daß bei der unvermeidlichen starken Einengung der ursprünglich sehr verdünnten Reaktionsflüssigkeit ein rascherer Zerfall desselben eintritt. Lebhaftere Entwicklung von Blausäure (einem Zersetzungsprodukte des Derivates *A* beim Kochen seiner wässerigen Lösung) läßt schließen, daß ursprünglich wohl eine erheblich größere Mengen desselben gebildet wurde. Es ist daher als Hauptumwandlungsprodukt des Nitromalonamids und nach seinem Verhalten bei der Oxydation als ein primäres Reaktionsprodukt aufzufassen (siehe S. 113).

Chemische Charakteristik.

Mit seiner Muttersubstanz weist das Derivat *A* eine Reihe gemeinsamer Züge auf, zeigt aber in einigen Punkten wesentliche Unterschiede.

a) Beide Körper sind einbasische Säuren; das Derivat *A* aber eine viel schwächere Säure, da es nicht, wie das Nitromalonamid aus Carbonaten Kohlensäure austreibt und wohl mit Acetaten, aber nicht mit mineralsauren Metallsalzen Fällungen gibt.

b) Alkalien vermögen in beiden Körpern zwei Atome Stickstoff in Form von NH_3 abzuspalten. Während aber im Nitromalonamid beide abspaltbaren Stickstoffatome schwierig und
on, wie im zweiten Teil ausgeführt wird, das eine nur indirekt
Ammoniak eliminierbar ist, gelingt es beim Derivat *A* ein
m Stickstoff wesentlich leichter abzuspalten, als das andere.
für die Verseifung mit Kali ermittelten Zahlen sind

gemeinsam mit den Verseifungswerten des synthetischen Produktes angegeben (siehe S. 79). Aus denselben ist zu entnehmen, daß die einem Atom Stickstoff entsprechende Menge schon nach etwa 18 Minuten, beim Nitrokörper dagegen erst nach ungefähr 90 Minuten abgespalten wird. Das zweite abspaltbare Atom Stickstoff ist allerdings auch beim Derivat *A* sehr resistent, ohne jedoch vorher der beim Nitromalonamid beobachteten Umlagerung zu unterliegen.

c) In dem Verhalten gegen Säuren zeigen aber beide Körper einen wesentlichen Unterschied. Es werden zwar auch beim Derivat *A* zwei Atome Stickstoff vollständig als Ammoniak abgespalten, gleichzeitig aber das dritte in Form von Blausäure eliminiert, während bei der gleichen Verseifung des Nitromalonamids Blausäure kaum in Spuren nachweisbar ist. Dieses eigentümliche Verhalten ist auch für die Konstitutionsbestimmung von Bedeutung. Um die Abspaltung von Blausäure quantitativ zu verfolgen, wurde in ähnlicher Weise wie bei den Verseifungsversuchen vorgegangen. Es wurde ein Molekül mit $^{50}/_{2}$ Molekülen H_2SO_4 in 48 *l* gelöst, im Dampfstrom destilliert und im periodisch aufgefangenen Destillat die Blausäure titriert. In der folgenden Tabelle sind zum Vergleiche auch die entsprechenden Werte des Methylderivates von *A* angegeben.

Tabelle IV.

Destillationsdauer in Minuten	Als CNH eliminierter N; 1 Atom N = 100 gesetzt	
	Derivat *A*	Methylderivat
20	7·6	3·8
40	32·0	15·9
60	49·5	30·0
80	61·9	42·5
100	69·8	53 2
140	77·8	65·9
180	81·7	74·3
220	—	78·7
250	—	81·1

Der Destillationsrückstand wurde hierauf mit 70 Molekülen KOH übersättigt, das NH_3 übergetrieben und periodisch bestimmt. Es wurden die in nachstehender Tabelle verzeichneten Werte gefunden.

Tabelle V.

Destillationsdauer in Minuten	Als NH_3 eliminierter N; 1 Atom N = 100 gesetzt	
	Derivat *A*	Methylderivat
7	191·7	188·5
17	196·1	191·7
27	197·1	194·1
37	197·8	195·7

d) Jodalkyle wirken auf die Silberverbindung des Nitromalonamids bei gewöhnlicher und höherer Temperatur nicht im Sinne einer Alkylierung ein, sondern es wird Nitromalonamid rückgebildet (siehe p. 59). Dagegen setzt sich die Silberverbindung des Derivates *A* mit Methyl- und Äthyljodid glatt unter Bildung indifferenter Alkylderivate um.

e) Es wurde auch eine sehr empfindliche und charakteristische Reaktion des Derivates *A* aufgefunden, durch welche es sich sowohl vom Nitromalonamid als auch von Körpern ihm ähnlicher Konstitution unterscheidet. Kurze Zeit mit metallischem Eisen, am besten mit Eisenpulver in Berührung, nimmt die wässerige Lösung des Körpers eine intensiv blauviolette Färbung an. Mit Zinkstaub behandelt, tritt diese Färbung nicht ein, wohl ruft aber in dieser farblosen Lösung ein Ferrosalz die gleiche Färbung hervor. Die wässerige Lösung des freien Derivates *A* färbt sich mit Ferrosalzen nur schwach rötlichbraun, setzt man aber zuerst etwas Natriumacetat, dann tropfenweise sehr verdünnte Ferrosalzlösung zu, so erscheint sofort die violette Färbung, die auf Zusatz von mehr Ferrosalz wieder verschwindet. Am reinsten erhält man den betreffenden charakteristischen Körper durch Umsetzung der Silberverbindung

des Derivates *A* mit einer unzureichenden Menge Eisenchlorürlösung. Nach alldem ist die blauviolette Verbindung nicht etwa ein Reduktionsprodukt, sondern das allerdings sehr labile Ferrosalz des Derivates *A*. In wässeriger Lösung dissoziiert es sich so leicht, daß schon schwaches Erwärmen derselben genügt, um die Färbung zum Verschwinden zu bringen, die nach dem Erkalten wieder erscheint. Durch längeres Erhitzen der Lösung wird die Verbindung zerstört. Geringe Spuren von Alkali oder Säure heben gleichfalls die Färbung auf, die in dieser Hinsicht beinahe die Empfindlichkeit eines guten Indikators hat (vgl. auch S. 81 und 99).

Alkylierte Derivate.

a) Methylderivat. Die Silberverbindung des Derivates *A* setzt sich mit Jodalkylen glatt zu Alkylderivaten um. Um die Verwendung von Silberacetat bei der Herstellung der Silberverbindung zu umgehen, fällt man vorteilhaft mit der berechneten Menge Silbernitrat und ungefähr $1^1/_2$ Molekülen Natriumacetat. Auf Zusatz des Silbernitrats fällt eine durch Umkrystallisieren des Derivates *A* schwer zu entfernende Verunreinigung desselben in Form eines rötlichbraunen Körpers aus; man filtriert von demselben ab und fällt hierauf mit Natriumacetat. Die gut gewaschene, im Vakuum über Schwefelsäure getrocknete Silberverbindung wird in absolutem Alkohol suspendiert und mit etwas mehr als der berechneten Menge Jodmethyl versetzt. Nach 24stündigem Stehen im Dunkeln ist die Umsetzung vollendet. Man saugt vom Jodsilber ab und läßt im Vakuum eindunsten. Der krystallinische Rückstand wird aus Chloroform oder bei größeren Mengen aus absolutem Alkohol umkrystallisiert.

Der Körper schmilzt glatt bei 143°, ist in Wasser und Methylalkohol leicht, in Äthylalkohol etwas schwerer, in Chloroform schwer, in Äther und Benzol sehr schwer löslich. Die aus absolutem Alkohol umkrystallisierte Substanz änderte im Vakuum über Schwefelsäure ihr Gewicht nicht und gab bei der Analyse Zahlen, die dem Monomethylderivat entsprechen:

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_3H_4O_3N_3(CH_3)$
C.....	33·62	33·07
H.....	4·95	4·87

Ein sehr bemerkenswertes Verhalten zeigt dieses Methylderivat bei der Spaltung mit Alkalien. Man hätte vermuten können, daß es sich in dieser Hinsicht gleich resistent oder eher resistenter erweisen werde als das Derivat *A*. Nun werden aber unter völlig gleichen Bedingungen beim alkylierten Produkte zwei Atome Stickstoff ungemein rasch und fast mit derselben Geschwindigkeit abgespalten wie beim Malonamid (vgl. Tabelle VI und Tabelle II), während beim Derivat *A* das erste Atom erst nach etwa 19, das zweite schätzungsweise erst nach 150 bis 180 Minuten langer Einwirkung abgespalten wird (vgl. Tabelle VII, p. 79). Diese Eigentümlichkeit ist bei der Konstitutionsbestimmung der hier in Betracht gezogenen Körper jedenfalls zu berücksichtigen. Über die Abhängigkeit der Verseifung von relativer und absoluter Konzentration siehe S. 106. Hier mögen nur die Daten für das Konzentrationsverhältnis von einem Moleküle Methylderivat und 79 Molekülen KOH in 66 *l* Wasser folgen.

Tabelle VI.

Destillationsdauer in Minuten	Als NH_3 abgespaltener N, 1 Atom = 100
6	167·4
16	190·0
36	194·5
60	197·0
90	199·9

Gegen Säuren verhält sich das alkylierte Produkt so das Derivat *A* selbst: es werden zwei Atome Stickstoff als

Ammoniak, das dritte als Blausäure abgespalten. Die Abspaltung der letzteren ist ein wenig, aber nicht wesentlich langsamer als beim Derivat *A*. Die Zahlendaten sind der Tabelle IV, p. 70, zu entnehmen.

Es sei noch erwähnt, daß auch das wiederholt aus Alkohol umkrystallisierte Methylderivat sehr deutlich die Ferroreaktion der Muttersubstanz liefert. Doch scheint dies nur von schwer zu beseitigenden, beigemengten Spuren des Derivates *A* selbst herzurühren, da eine aus Wasser umkrystallisierte Probe die Reaktion wesentlich schwächer, der Äthyläther von *A* sie überhaupt nicht zeigt. Bei der kolossalen Empfindlichkeit der Reaktion sind schon sehr geringe Spuren des Derivates *A* dieselbe hervorzurufen imstande.

b) Das Äthylderivat wird durch Umsetzung der Silberverbindung des Derivates *A* mit Jodäthyl in absolut alkoholischer Lösung erhalten und ähnelt vollkommen dem Methylderivat; es ist wie dieses in Wasser leicht, in Alkohol etwas schwieriger, in Chloroform, Äther und Benzol sehr schwierig löslich. Die Löslichkeit in Alkohol ist etwas geringer als die des Methyläthers. Der Schmelzpunkt des aus Wasser umkrystallisierten Produktes liegt bei 148°, ist also höher als der des Methylderivates (vgl. S. 81). Mit Ferrosalzen gibt das Äthylderivat, wie schon erwähnt, keine Reaktion.

Die Analyse des im Vakuum gewichtskonstanten Körpers ergab Zahlen, die einem Monoäthylderivat entsprechen.

	Gefunden	Berechnet für $C_3H_4O_3N_3(C_2H_5)$
N	26·66	26·47
Mol. Gew. (in Alkohol.	179·7	159

Konstitution und Synthese des Derivates *A*.

Konstitution. Faßt man die Stammsubstanz des Derivates *A*, wie bisher angenommen, als Nitromalonamid auf, wodurch in der Tat eine Reihe von Eigenschaften zum Ausdrucke kommen, so liegt es nahe, das Derivat *A* selbst als Isonitrosoderivat des Malonamids

$$\begin{array}{l} CO—NH_2 \\ | \\ C=NOH \\ | \\ CO—NH_2 \end{array}$$

aufzufassen. Die Möglichkeit, gleichzeitig zwei Atome Stickstoff als Ammoniak und ein Atom Stickstoff als Cyanwasserstoff abzuspalten, sowie der Charakter einer einbasischen Säure, der dem Körper eigen ist, wird dadurch zum Ausdrucke gebracht. Auch stünde mit dieser Konstitutionsformel die Synthese im Einklange, die geradezu unter deren Zugrundelegung gelungen ist. Diesem Umstande sei aber keine entscheidende Beweiskraft für diese Auffassung beigemessen, welche nicht als endgiltig zu betrachten ist, da sie gewisse Erscheinungen, wie das verschiedene Verhalten der beiden Stickstoffatome bei der alkalischen Spaltung und die Beziehung des Derivates *A* zu seinen um vieles leichter verseifbaren Alkylderivaten nicht zum Ausdruck zu bringen vermag. Ähnliche Einwände sind gegen die bisher angenommene Konstitutionsformel des Nitromalonamids zu erheben, weil sie weder der großen Resistenz der als Ammoniak abspaltbaren Stickstoffatome noch der Beziehung zum Derivate *A* und der eigentümlichen Aufspaltung mit Alkalien (siehe zweiter Teil) Rechnung trägt.

Synthese. Unter Zugrundelegung der Konstitution eines Isonitrosomalonamids für das Derivat *A* wurden einige synthetische Versuche gemacht, um zu letzterem zu gelangen. Über die resultatlos verlaufenen Versuche soll anhangsweise insoweit berichtet werden, als sie andere sonst. bemerkenswerte Ergebnisse lieferten (siehe Abhandlung II). Im folgenden sei das Verfahren näher beschrieben, welches schließlich zum Ziele führte.

Als Ausgangskörper diente der Nitrosomalonester, den Conrad und Bischoff[1] durch Einwirkung von salpetriger Säure (aus As_2O_3 und HNO_3 vom spezifischen Gewichte 1·33) auf Natriummalonester in absolut alkoholischer Lösung bis zum Eintritte neutraler Reaktion erhalten haben. Die von den

[1] Liebig's Annalen, 209, S. 211.

Autoren angegebene maximale Ausbeute von 50% konnte dadurch wesentlich erhöht werden, daß man das Gas langsam und unter Eiskühlung einwirken ließ. Es zeigte sich auch, daß ein Teil des Esters beim Ausschütteln mit Äther als Natriumsalz in der gelb gefärbten, wässerigen Lösung zurückbleibt, dieser jedoch nach dem Ansäuern mit Salpetersäure leicht entzogen werden kann. Auf diese Weise konnte die Ausbeute auf 90 bis 95% des Gewichtes des angewandten Malonesters gebracht werden.

Man erhitzt den über Schwefelsäure und Kalk im Vakuum getrockneten Nitromalonester mit der zwei- bis dreifachen Menge absoluten Alkohols, der bei gewöhnlicher Temperatur mit Ammoniak vollständig gesättigt ist, in geschlossenem Rohre durch $2^1/_2$ bis $3^1/_2$ Stunden auf 95 bis 100°. Es scheiden sich schon während des Erhitzens große Mengen konzentrisch gruppierter, gelber, prismatischer Nadeln ab. Längeres Erhitzen sowie größere Mengen alkoholischen Ammoniaks vermehren die Ausbeute nicht mehr wesentlich. Die nach mehrstündigem Stehen in der Kälte abgesaugten und mit Alkohol gewaschenen Krystalle erwiesen sich in Wasser leicht, in Alkohol sehr schwer, in Äther nicht löslich. Beim Erhitzen schmilzt der Körper unter Aufschäumen und lebhafter Ammoniakentwicklung, später tritt deutlicher Blausäuregeruch und Verkohlung auf. Mit Ferrosalzen liefert die wässerige Lösung direkt die für das Derivat *A* charakteristisch befundene Blauviolettfärbung. Der Körper läßt sich am besten aus 70% igem Alkohol umkrystallisieren. Sein anfänglicher Zersetzungspunkt von 167° steigt hiebei auf 168°. Die Elementaranalyse des im Vakuum über Schwefelsäure getrockneten Körpers liefert Zahlen, die in Anbetracht seiner nicht sehr großen Beständigkeit (der Körper gibt leicht Ammoniak ab) befriedigend zu einem Ammoniumsalze des Nitrosomalonamids stimmen.

	Gefunden	Berechnet für $C_3H_4O_3N_3(NH_4)$
C	25·06	24·29
H	5·14	5·47
N	37·58	37·90

Die Ausbeute schwankt je nach der Trockenheit des angewandten Nitrosomalonesters um 65% der berechneten Menge. Die ursprüngliche Mutterlauge läßt beim Stehen zwar kein Ammoniumsalz mehr ausfallen; ungefähr nach einem Monat aber beginnen sich lange, farblose, prismatische Krystalle abzuscheiden, die als Malonamid identifiziert wurden. Obwohl nach den Analysen von Conrad und Bischoff[1] l. c. der auf obige Weise dargestellte Nitrosoester höchstens Spuren von Malonester enthalten kann, während bei der Amidierung nicht unerhebliche Mengen von Malonamid isoliert wurden, so möge die Frage, ob der Nitrosoester mit Ammoniak partiell unter Rückbildung von Malonester, beziehungsweise Malonamid zu reagieren vermag, doch noch offen bleiben.[2]

Versetzt man die wässerige Lösung des Ammoniumsalzes mit Silbernitrat, so fällt nahezu quantitativ das schwerlösliche gelbe Silbersalz in den beim Derivate *A* (S. 13) beschriebenen gelben mikroskopischen Nadeln aus. Es läßt sich aus siedendem Wasser unzersetzt umkrystallisieren, wobei es in charakteristischen grashalmähnlichen Formen abgeschieden wird.

Die Analyse des direkt gefällten, im Vakuum gewichtskonstanten Körpers ergab:

	Gefunden	Berechnet für $C_3H_4O_3N_3Ag$
C	15·36	15·11
H	1·74	1·70
Ag	44·97	45·34

Mit Ferrochlorid oder etwas Chlornatrium und Ferrosulfat geben selbst sehr geringe Spuren des Salzes in wässeriger Suspension die für das Derivat *A* charakteristische tiefblauviolette Färbung.

---

[1] Gefunden 6·03% N, 44·27% C; berechnet 5·82% N, 44·44% C.

[2] Gegen wässeriges Ammoniak ist das Isonitrosomalonamid auch beim ...en in geschlossenem Rohre auf 100° beständig; dagegen wurden durch ...irkung wässerigen Ammoniaks auf Nitrosoester noch erheblich größere ...gen Malonamids gebildet als durch alkoholisches Ammoniak (siehe die ...ngsweise erwähnten Versuche).

Identifizierung mit dem synthetischen Isonitrosomalonamid.

Nach allen diesen Beobachtungen war das synthetische Produkt mit dem aus dem Nitromalonamid erhaltenen Derivate *A* identisch. Eine genauere Identifizierung beider Körper wurde noch auf folgendem Wege erzielt:

a) Aus dem synthetischen Silbersalze wurde der freie Isonitrosokörper isoliert, indem man zu der fein zerriebenen, im Wasser aufgeschlämmten Substanz allmählich etwas weniger als die berechnete Menge Normalsalzsäure zutropfte, hierauf zur Abscheidung des fein verteilten Chlorsilbers einige Minuten am Wasserbade digerierte und die abgesaugte Flüssigkeit im Vakuum über Schwefelsäure einengte. Die abgesaugten, mit etwas Wasser und Alkohol gewaschenen Krystalle zeigten einen Zersetzungspunkt von $174^1/_2$ bis 175°, der nach dem Umkrystallisieren aus 70prozentigem Alkohol auf $175^1/_2$° stieg. Derselbe ist wohl etwas von der Art des Erhitzens abhängig, er kann jedoch, wenn die Bestimmungen gleichzeitig ausgeführt werden, recht gut als Vergleichskriterium dienen. Der Zersetzungspunkt des synthetischen Körpers lag somit um etwa 4° höher als der der reinsten, aus dem Nitromalonamid erhaltenen Fraktion. Es wurde nun untersucht, ob durch deren weitere Reinigung eine Erhöhung ihres Zersetzungspunktes erfolge. Aus 80prozentigem Alkohol umkrystallisiert wurde sie in sehr gut ausgebildeten, schwach gelbbräunlich gefärbten Nadeln erhalten; auch aus der konzentrierten Mutterlauge schied sich der Körper in schön ausgebildeten, noch heller gefärbten Krystallen ab. Die Differenz in den Zersetzungspunkten blieb aber fast die gleiche. Es wurde daher eine bessere Reinigung durch das Silbersalz versucht und zu dem Zwecke obige Krystallisation in wässeriger Lösung mit Silbernitrat versetzt, von einem hiebei ausfallenden rötlichen Niederschlag abgesaugt und das Filtrat mit Natriumacetat gefällt. Das gewaschene Silbersalz mit Salzsäure wie oben beschrieben zerlegt, lieferte ein Produkt vom Zersetzungspunkte 173 bis 174°. Der kleine Unterschied in der Zersetzungstemperatur dürfte somit tatsächlich durch geringe Verunreinigung hervorgerufen werden; die beim letzten Produkte noch auftretende

Differenz von $1^1/_2$ bis 2° wäre durch nochmalige Reinigung über das Silbersalz voraussichtlich zu beseitigen gewesen.

b) Als weiteres Mittel zur Identitätsprüfung wurde die Verseifungsgeschwindigkeit mit Kalilauge im Wasserdampfstrome benützt.

Die Lösung von einem Moleküle des Körpers und 79 Molekülen KOH in 66 *l* Wasser zeigt die in Tabelle VII angegebene Abspaltung von Stickstoff als Ammoniak. Hiebei war bei der Versuchsreihe *a* eine Konzentrationsänderung von —0·14%, bei *b* von —0·31% pro Minute eingetreten. Die Übereinstimmung ist eine recht befriedigende und liegen die Abweichungen bei Berücksichtigung der im Falle *a* etwas größeren Konzentrationsänderung (daher auch die höheren Zahlen) innerhalb der Fehlergrenzen. Den erheblichen Einfluß der Konzentration zeigt die Beobachtungsreihe *c*, bei welcher die Konzentration doppelt so groß (ein Molekül in 33 *l*) genommen war (Änderung der Konzentration pro Minute +0·28%).

Tabelle VII.

Destillationsdauer in Minuten	Als NH_3 abgespaltener N; 1 Atom N = 100		
	Derivat *A*	Synthetisches Produkt	
	a	*b*	*c*
6	46·9	44·8	88·3
12	79·0	78·8	120·5
20	103·6	104·4	142·4
30	121·2	123·5	159·3
45	137·6	141·2	179·1 (50m)
65	153·9	158·8	—
90	169·5	176·3	193·8 (80m)
110	—	186·9	—
121	183·0	—	—

c) Endlich konnte durch die völlige Übereinstimmung d Methyl- und Äthylderivate ein weiterer Nachweis der

Identität des synthetischen Körpers mit dem Derivate *A* erbracht werden.

Methylderivat des Isonitrosomalonamids. Aus dem synthetischen Silbersalze wurde der Methylester in der S. 72 beschriebenen Weise erhalten. Arbeitet man in größerem Maßstabe, so kann man die Umsetzung unter Anwendung geringerer Mengen Alkohols am Rückflußkühler durchführen, wobei man nach beendeter Reaktion aus der heiß abgesaugten Lösung einen großen Teil des Esters nach dem Erkalten direkt in gut ausgebildeten Nadeln erhält. Diese zeigen einen glatten Schmelzpunkt von $143^1/_2$ bis $144^1/_2°$ und verhalten sich auch bezüglich ihrer Löslichkeitseigenschaften und der Reaktion mit Ferrosalzen wie das aus dem Derivate *A* erhaltene Produkt (S. 74). Es wurde auch hier die Vergleichung noch auf die Verseifungsgeschwindigkeit ausgedehnt. Da diese bei dem Verhältnisse von einem Molekül Ester + 70 Molekülen KOH nach den auf S. 19 mitgeteilten Versuchen behufs genauer Vergleichung zu groß ist, mußte die Alkalimenge bedeutend reduziert werden. Als zur Messung geeignet wurde das Konzentrationsverhältnis von einem Molekül Ester und 4 Molekülen KOH in 60 *l* Wasser befunden. Die folgende Tabelle VIII zeigt die befriedigende Übereinstimmung der für beide Präparate erhaltenen Werte. Betreffs der Abweichungen gilt das S. 79 für das Nitrosomalonamid Gesagte.

Tabelle VIII.

Destillationsdauer in Minuten	Als Ammoniak abgespaltener N, 1 Atom N = 100		
	Aus dem Derivate *A* dargestelltes Methylderivat	Synthetisch erhaltenes	
		Methylderivat	Äthylderivat
6	63·3	56·0	38·7
12	88·7	87·0	58·6
18	101·4	102·7	68·1
24	107·4	111·9	73·1
30	—	117·9	76·2
45	118·9	125·3	80·6

Äthylderivat des Isonitrosomalonamids. Dasselbe wurde in gleicher Weise wie das vorbeschriebene Methylderivat gewonnen und zeigte durchaus die Eigenschaften des aus dem Derivate *A* erhaltenen entsprechenden Produktes. Sein anfänglicher Schmelzpunkt von 148° stieg nach dem Umkrystallisieren aus siedendem Wasser auf 150½ bis 151½°. Mit Ferrosalzen trat in wässeriger Lösung keine Farbenreaktion ein. Bei der Verseifung mit Kali erwies es sich unter den für das Methylderivat gewählten Bedingungen (Tabelle VIII) etwas resistenter als dieses. Die gefundenen Werte sind daselbst aufgenommen worden.

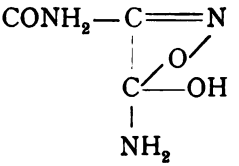
Bemerkenswert ist auch, daß von den alkylierten Derivaten beim Isonitrosomalonamid das Äthylderivat den höheren Schmelzpunkt, beim α-Isonitrosopropionsäureamid dagegen einen niedereren aufweist als das Methylderivat. Über diese Körper wird in der zweiten Abhandlung näher berichtet werden.

Spaltungsprodukte des Isonitrosomalonamids.

Die Auffindung einer mit guter Ausbeute verbundenen Methode zur Darstellung des Isonitrosomalonamids ermöglichte auch, die Spaltung, die der Körper durch Einwirkung von Ätzalkalien erleidet, näher zu studieren. Von besonderem Interesse war die Verfolgung dieses Vorganges im Hinblick auf die sehr charakteristische Reaktion, welche das Isonitrosomalonamid mit Ferrosalzen gibt. Diese Reaktion zeigen weder der Nitrosomalonsäureester und Cyannitrosoessigester noch die reinen Ester des Isonitrosomalonamids und deren Abbauprodukte, ebensowenig wie das α-Isonitrosopropionsäureamid und dessen alkylierte Derivate — Verbindungen, die bei der Spaltung des Nitrosomethylmalonamids erhalten wurden und über welche in der nächsten Abhandlung berichtet werden wird. Da unter den angeführten Verbindungen sich sowohl solche befinden, die bloß die Isonitrosogruppe als auch solche, die außerdem eine benachbarte Gruppe $CONH_2$ enthalten, so kann daraus geschlossen werden, daß durch diese Gruppen die charakteristische Reaktion nicht bedingt wird.[1]

[1] Verbindungen, welche mit Ferrosalzen die gleiche Farbenreaktion geben, nehmen entweder auch schon mit anderen Basen gefärbte Salze (Violursäuren),

Nach der synthetischen Bildungsweise und gewissen Reaktionen des Isonitrosomalonamids sollte man das Vorhandensein zweier Amidogruppen annehmen; von diesen verhält sich insbesondere die eine der spaltenden Einwirkung der Alkalien gegenüber sehr resistent und dürfte vermutlich zur Isonitrosogruppe in besonderer Beziehung stehen, dadurch jene die Ferroreaktion bedingende Atomgruppierung bildend. Die Annahme einer der echten Violursäure etc. analogen Struktur



wäre für die in Betracht kommenden Verbindungen nicht ausreichend. Es stand zu erwarten, daß das Verhalten der Spaltungskörper des Isonitrosomalonamids, zu welchen man durch sukzessive Abtrennung der Amidstickstoffatome gelangt, sichere Schlüsse gestatten werde.

Um die Bedingungen kennen zu lernen, unter denen es gelingt, eines der beiden Amidstickstoffatome möglichst glatt abzuspalten, wurde in ähnlicher Weise vorgegangen wie bei der Spaltung des Methyläthers des Isonitrosomalonamids, wobei sich zeigte, daß durch Erhöhung der Konzentration bei geringer Alkalimenge eine recht glatte Abtrennung einer Amidogruppe bewirkt werden kann (siehe S. 106). Auch beim Isonitrosomalonamid konnte durch schließliche Erhöhung der Konzentration auf $1^1/_2$ *l* (bezogen auf ein Molekül des Körpers) in Gegenwart von $2^1/_2$ Molekülen KOH innerhalb 35 Minuten die einem Atom entsprechende Menge Stickstoff abgespalten werden. Nach dieser Zeit erfolgt, wie Tabelle IX zeigt, die weitere Abspaltung viel langsamer.

---

bei welchen die Reaktion auf die Färbung des Anions zurückzuführen ist oder haben mit den vorliegenden Verbindungen in ihrer Konstitution anscheinend nichts gemeinsames (Alloxan, Dimethylalloxan, Alloxantin, Amalinsäure).

Tabelle IX.

Zeit in Minuten	Abgespaltener N; 1 Atom = 100
10	52
20	82
30	95
40	102
50	107

Auf diese Weise wurden nun 2·328 *g* des aus dem Silbersalze durch Salzsäure isolierten Isonitrosomalonamids verseift. Das in den ersten 30 Minuten erhaltene Destillat enthielt in der Tat die einem Atom entsprechende Menge Stickstoff als Ammoniak. Es gab nämlich, in Salzsäure aufgefangen, eingedampft und bis zum konstanten Gewichte getrocknet, einen Rückstand von 0·9018 *g*, der, mit $^1/_{10}$normalem $AgNO_3$ titriert, eine 0·8967 *g* NH_4Cl entsprechende Chlormenge aufwies. Der gewogenen Menge Chlorammonium entsprachen 95·6% der für eine Amidogruppe berechneten Stickstoffmenge.

Für die weiteren Spaltungen wurde nicht das freie Isonitrosomalonamid, sondern sein Ammoniumsalz, wie es durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf den Isonitrosomalonsäureester direkt erhalten wird, benützt; es konnte bei einer Destillationsdauer von einer halben Stunde die Konzentration zweckmäßig noch weiter bis auf 1·1 bis 1·2 *l* erhöht werden. Hiebei betrug die Ausbeute an rohem Spaltungsprodukte stets gegen 100% des Ausgangsmaterials.

Der bei dem eben besprochenen Versuche gebliebene Destillationsrückstand wurde nach dem Erkalten mit der $2^1/_2$ Molekülen KOH äquivalenten Menge verdünnter Schwefelsäure versetzt, im Vakuum über Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur eingedunstet, dann mit absolutem Alkohol e: ahiert und der Alkoholauszug im Vakuum gleichfalls der fr villigen Verdunstung überlassen. Man erhielt 2·29 *g* eines s(vach gelblichweißen Körpers, der sich zwischen 126 bis 1: ' zersetzte, in Wasser, Alkohol und Aceton verhältnismäßig

leicht, in Äther, Chloroform und Benzol sehr schwer löslich war. Die wässerige Lösung gab mit Kupferacetat grüne, mit Bleiacetat weiße amorphe Niederschläge, auf Zusatz von $AgNO_3$ schied sich bald ein aus konzentrisch gruppierten Nädelchen bestehendes Pulver ab. Das rohe Spaltungsprodukt erwies sich als ein Gemenge, dessen Trennung durch siedendes Benzol gelingt. Auf diese Weise konnte man der Hauptsache nach zwei Derivate gewinnen, von denen eines in siedendem Benzol schwierig, das andere nahezu unlöslich ist.

Isolierung der Spaltungsprodukte.

Der in Benzol **lösliche** Anteil schied sich bei längerem Stehen aus seiner Lösung als feines weißes Pulver ab. Die durch wiederholte Extraktion des jeweilig gebliebenen Rückstandes gewonnenen Fraktionen zeigten das gleiche mikroskopische Bild: schlecht ausgebildete, abgestutzte Prismen, häufig Wetzsteinformen, meist zu dichten Drusen verwachsen. Auch der Zersetzungspunkt der einzelnen Fraktionen war nahezu gleich (136 bis 137°). Eine Probe der vereinigten Krystallisationen wurde zu einer Stickstoffbestimmung verwendet. Die im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknete Substanz ergab 20·29% Stickstoff, während sich für das erwartete Spaltungsprodukt (das Monamid der Isonitrosomalonsäure) 21·26% berechnen. Besser übereinstimmende Zahlen ergab eine durch fraktionierte Fällung gereinigte Probe. Zu dem Behufe wurde die konzentrierte, absolut alkoholische Lösung mit Benzol bis zur Trübung versetzt, wobei eine geringe Krystallisation von dem Zersetzungspunkte 130 bis 131° ausfiel. Auf weiteren Zusatz von Benzol trat eine ölige Abscheidung ein, die nach einiger Zeit krystallinisch erstarrte und einen Zersetzungspunkt von 140° hatte. Diese Substanz — sie sei der Spaltungskörper α genannt — ergab, im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, folgende Zusammensetzung:

	Gefunden	Berechnet für $C_3H_4O_4N_2$
C	27·57	27·26
H	2·86	3·05
N	21·70	21·26

Es erscheint hiedurch nachgewiesen, daß im Isonitrosomalonamid durch Einwirkung von Kali der Austausch einer Amido- gegen eine Hydroxylgruppe und zwar ziemlich leicht erfolgt. In dem Derivate *A*, welches nach seiner synthetischen Bildungsweise als Isonitrosomalonamid aufzufassen wäre, kann daher auch nach seinem Verhalten bei der alkalischen Verseifung eine der $CONH_2$-Gruppen mit ziemlicher Sicherheit angenommen werden.

Da, wie sich im Verlaufe der Untersuchung herausgestellt hat, die Reindarstellung des anderen, in Benzol nahezu unlöslichen Spaltungsproduktes auf dem Wege über sein Silbersalz die vorteilhafteste ist, so ist zum Vergleiche auch das Silbersalz des eben besprochenen löslichen Derivates dargestellt worden und soll im Anschlusse an ersteres besprochen werden (S. 88).

Das in Benzol **unlösliche** Spaltungsderivat des Isonitrosomalonamids — die β-Verbindung — bildet den gelben krümeligen Rückstand, der in erheblicher Menge (etwa 50%) bei der Extraktion des rohen Spaltungsproduktes mit Benzol zurückbleibt. Da es nicht möglich war, den Körper durch Umkrystallisieren aus Alkohol, durch Fällen seiner Lösung in Alkohol oder Aceton mit Chloroform oder Benzol zur Analyse genügend zu reinigen, seine wässerige Lösung aber mit Silbernitrat Fällungen gab, so wurde zu den weiteren Versuchen zunächst diese Silberverbindung verwendet.

Silbersalz des in Benzol unlöslichen Spaltungskörpers β. Zu seiner Herstellung wurde die ziemlich verdünnte, wässerige Lösung mit $1^1/_4$ Molekülen Silbernitrat versetzt, ein in geringer Menge ausgefallener, blaßrötlicher Niederschlag abfiltriert, sodann das Filtrat geimpft, worauf sich ein schwach gelblich gefärbtes, krystallinisches Pulver — das β-Silbersalz — abschied. Nach einstündigem Stehen wurde abgesaugt und gewaschen. Der Silbergehalt konnte durch Veraschen nicht bestimmt werden, da das Salz auch bei sehr vorsichtigem Erhitzen lebhaft verpuffte. Es wurden auf diese Weise bloß 3[illegible] 1% Ag gefunden, während durch Ausfällen in Form von Chlorsilber — als wahrer Silbergehalt — 43·06% der im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Verbindung erhalten wurde. Da in der Folge eine größere Anzahl solcher

Bestimmungen auszuführen war, suchte ich die Fällungsmethode zu umgehen. Die in Betracht gezogene Vollhard'sche Methode liefert zwar bei sehr raschem Arbeiten untereinander gut übereinstimmende Zahlen, die aber gegenüber den gewichtsanalytisch gefundenen etwas zu niedrig ausfallen (bei obigem Salze 42·40%). Zu vergleichenden Bestimmungen wohl recht geeignet, erfordert sie jedoch leider große Substanzmengen. Mit erheblich geringeren Mengen und dabei genügend genau ließ sich der Silbergehalt bestimmen, indem man die Überführung in Chlorsilber direkt im Tiegel vornahm. Erhitzt man die befeuchtete Ag-Verbindung zuerst mit konzentrierter Salpetersäure, dann unter Zusatz von konzentrierter Salzsäure ungefähr 20 bis 30 Minuten im bedeckten Tiegel, so gelingt es, den organischen Anteil in leicht flüchtige Verbindungen überzuführen und man erhält nach dem Eindampfen und schwachen Erhitzen reines Chlorsilber. In obigem Salze wurde auf diese Weise 42·90% Ag gefunden.

Mit der im Vakuum zum konstanten Gewichte getrockneten Substanz wurde auch eine Stickstoffbestimmung ausgeführt. Nach dieser berechnet sich das Atomverhältnis von $\frac{Ag}{N} = \frac{1 \cdot 00}{2 \cdot 00}$. Die für Silber und Stickstoff gefundenen absoluten Werte lagen zwischen den für ein wasserhältiges und wasserfreies einbasisches Silbersalz berechneten Zahlen. Ein von einer anderen Darstellung herrührendes Silbersalz (mit 42·20% Silber nach Vollhard) ergab bei 100° einen Gewichtsverlust von 5·34%.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $(C_3H_3O_4N_2)Ag+H_2O$	Berechnet für $(C_3H_3O_4N_2)Ag$
Ag	43·06	42·20	42·00	45·16
N	11·21	—	10·93	11·74
H_2O	—	5·34	7·01	—

Es erschien angezeigt, sich von der Einheitlichkeit dieses Silbersalzes zu überzeugen.

Um einer etwaigen Zersetzung vorzubeugen, wurde von der Umkrystallisation aus siedendem Wasser, im welchem das Silbersalz sehr schwer löslich ist, zunächst Abstand genommen

und die Einheitlichkeit des Produktes durch fraktionierte Fällung geprüft. Eine größere Anzahl der in Benzol unlöslichen Rückstände mehrerer Spaltungen wurde einzeln in wässeriger Lösung mit Silbernitrat fraktioniert gefällt und der Silbergehalt der im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Fraktionen, beziehungsweise auch deren Wasserverlust bei 100° bestimmt. Davon seien zwei (Substanz I und II) mitgeteilt.

In 100 Teilen:

	Substanz I		Substanz II	
	Ag (nach Vollhard)	H_2O	Ag (als AgCl)	H_2O
Fraktion I.....	42·0	—	43·17	5·89
» II	42·2	5·34	43·10	6·12
» III.....	42·1	—	—	—
» IV.....	—	—	44·08	2·42

Die Fraktion II der Substanz II wurde auch zu einer Verbrennung verwendet, die wegen der explosiven Zersetzlichkeit des Silbersalzes nur nach Vermischen mit einer größeren Menge von Kupferoxyd im Kopfer'schen Ofen durchführbar war.

	Gefunden	Berechnet für $C_3H_8O_4N_2Ag+H_2O$
C.....	14·68	14·01
H	1·55	1·96
N.....	11·21	11·74
Ag.....	43·01	42·00
H_2O.....	6·12	7·01

Der nahezu übereinstimmende Silbergehalt der einzelnen Fraktionen beweist, daß die Silberverbindung fast einheitlich ist. Die bei der Darstellung erhaltenen Mengen zeigten ferner, daß der die Silberverbindung liefernde Anteil des in Benzol unlöslichen Rückstandes dessen Hauptmenge bildet. Der im Vergleiche zum berechneten durchwegs höher gefundene Silbergehalt, sowie das Ansteigen desselben in der letzten (IV.) Fraktion deuten auf geringe Beimengung eines wasserfreien Salzes von ähnlicher Zusammensetzung hin. Jedenfalls mußte aus der elementaren Zusammensetzung der Verbindung geschlossen werden, daß der in Benzol unlösliche Anteil wesentlich

aus einem Körper besteht, dem gleichfalls die Bruttoformel eines Monamids der Isonitrosomalonsäure zukommt. Um die sich aufdrängende Frage nach der möglichen Identität beider Körper — die Ursache der partiellen Unlöslichkeit konnte ja in der nicht unwahrscheinlichen teilweisen Bildung eines Ammoniumsalzes begründet sein — zu beantworten, wurde zum Vergleiche die Silberverbindung des benzollöslichen Teiles des rohen Spaltungskörpers hergestellt.

Silbersalz des in Benzol löslichen Spaltungskörpers α. Zu diesem Zwecke wurde das aus 10 *g* Ammoniumsalz resultierende rohe Spaltungsprodukt mit siedendem Benzol erschöpft und die vereinigten Krystallisationen sodann dreimal mit Benzol extrahiert. Die hiebei erhaltenen ersten zwei Krystallisationen wurden vereinigt *(a)* und mit Silbernitrat fraktioniert gefällt; die dritte Krystallisation *(b)* und der ungelöst gebliebene Rückstand *(c)* der zweiten Extraktionsreihe wurde separat in das Silbersalz überführt.

a) gibt in drei Fraktionen gefällt (die letzte auf Zusatz von Alkohol):

I. gelblichen Niederschlag (Hauptfraktion) mit 46·52% Ag (als AgCl);

II. weißen Niederschlag mit 56·76% Ag (als AgCl);

III. weißen Niederschlag mit 59·01% Ag (als AgCl).

b) Gelbliches Salz mit 44·93% Ag (als AgCl).

c) Gelblichweißes Salz mit 41·21% Ag (nach Vollhard).

Es liefert somit das in Benzol lösliche Spaltungsprodukt vorwiegend ein gelbes Silbersalz mit 45 bis 46% Ag. Dieses α-Silbersalz ist in kaltem Wasser sichtlich noch schwieriger löslich als das früher beschriebene β-Salz; es verliert, im Vakuum getrocknet, auch bei 100° nahezu nichts an Gewicht und verpufft beim Erhitzen lebhaft. Den hohen Silbergehalt der Fraktionen II und III könnte man durch Mitfällung eines zweibasischen Salzes erklären, doch zeigt der gefundene Stickstoffgehalt und das berechnete Verhältnis von $\frac{Ag}{N} = \frac{3 \cdot 01}{2 \cdot 00}$, daß die Beimengung wesentlich anderer Konstitution sein müsse.

Die im Vakuum getrocknete Fraktion III *(a)* gab nämlich in 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_3H_2O_4N_2)Ag_2$
Ag.....	59·01	62·40
N.....	5·10	8·12

Der niedrige Silbergehalt von 41·21%, den der Rückstand *(c)* zeigt, erklärt sich daraus, daß etwas von dem in Benzol nicht ganz unlöslichen Anteile des Spaltungsproduktes in Lösung gegangen war.

Die oben S. 84 angeführte Reinigung der in Benzol löslichen Muttersubstanz durch Zusatz von Benzol zu ihrer konzentrierten alkoholischen Lösung, hat zwar zu einem recht reinen Produkte geführt, die Ausbeute war aber so gering, daß man zur Beschaffung eines reichlichen Materials einen anderen Weg einschlagen mußte.

Auf Grund der Beobachtung, daß ihr Silbersalz in Wasser sichtlich schwerer löslich war als das andere, wurde versucht, zu ihm durch direkte Fraktionierung des rohen Spaltungsproduktes mit Silbernitrat zu gelangen. Die wässerige Lösung von 8·70 *g* desselben wurde demnach in fünf Fraktionen gefällt (die beiden letzten unter Zusatz von Alkohol); die einzelnen Fraktionen wurden zuerst im Vakuum, dann bei 100 bis 102° bis zum konstanten Gewichte getrocknet und das Silber als AgCl bestimmt. Der Gewichtsverlust bei 100° war sehr gering (nur bei Fraktion IV war er 5·70%). Die folgende Tabelle zeigt die Mengen der einzelnen Fraktionen und ihren Silbergehalt:

	Menge	Prozent Ag
Fraktion I.....	4·10	44·36
» II.....	2·90	45·13
» III	1·45	45·41
» IV	0·96	57·20
» V.....	0·85	—

Die aus wässeriger Lösung erhaltenen Fraktionen standen s t in ihrer Zusammensetzung einander sehr nahe. Fraktion I w le überdies daraufhin untersucht, ob sich ihre Zusammen-

setzung beim Umkrystallisieren aus siedendem Wasser verändere. Die fein zerriebene Substanz wurde zu dem Zwecke mit einer großen Menge siedenden Wassers ganz kurz aufgekocht und sofort filtriert. Das Filtrat lieferte nach dem Abkühlen ein gelbes, aus körnigen Krystalldrusen bestehendes Präcipitat (Substanz I). Der Rückstand wurde noch einmal in gleicher Weise ausgekocht; beim Erkalten fiel der gleiche Körper erst nach Zusatz von Alkohol aus (Substanz II). Diese im Vakuum getrockneten Präparate verloren bei 100 bis 102° so gut wie nichts an Gewicht und enthielten in 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_3H_3O_4N_2Ag$
	I.	II.	
Ag	45·13	45·18	45·16
N	11·61	—	11·74

Es ist somit nachgewiesen, daß aus dem ursprünglichen rohen Spaltungsprodukte sowie aus dem in Benzol löslichen Anteile desselben die α-Silberverbindung isoliert werden kann und daß sie von dem β-Silbersalze, das man aus dem in Benzol unlöslichen Rückstande erhält, bei gleicher prozentischer Zusammensetzung verschieden ist. Diese ist gelb gefärbt, schwerer löslich als die Verbindung α und scheidet sich in wasserfreiem Zustande aus.

Ursache der Isomerie beider Silbersalze.

Es liegt nahe, als Ursache der Isomerie der beiden Salze die Isomerie ihrer Muttersubstanzen anzunehmen. Doch könnte die Verschiedenheit der Silbersalze auch in den verschiedenen Fällungsbedingungen ihren Grund haben, sowie darin, daß bei ein und derselben Muttersubstanz das Silberatom entweder in die Carboxyl- oder in die Isonitrosogruppe eintritt. Bedenken dieser Art werden durch die Beobachtung hervorgerufen, daß es bei direkter Fraktionierung des rohen Spaltungsproduktes mit Silbernitrat nicht gelungen ist, das β-Salz zu isolieren.

Zur Klärung dieser Frage wurden aus beiden Salzen die freien Säuren isoliert, indem man zu den fein zerriebenen, in Alkohol aufgeschlämmten Stoffen ungefähr 90% der berechneten Menge normaler Salzsäure zugetropft, einige Zeit unter

öfterem Umrühren digeriert, dann das AgCl abgesaugt und die alkoholischen Lösungen im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur eingedampft hat. Zur Darstellung des Spaltungskörpers α wurden die beiden S. 90 erwähnten Partien der umkrystallisierten Fraktion I (mit 45·13% und 45·18% Silber) verwendet. Man erhielt eine fast rein weiße Masse von strahliger Struktur, die sich bei 140 bis 141° rapid zersetzte, ohne vorher zu schmelzen. Der Spaltungskörper β wurde durch Zerlegung der S. 90 erwähnten ersten Fraktion der Substanz II (mit 43·17% Silber) gewonnen. Es wurde hiebei als schwach gelbliche, aus mikroskopischen kugeligen Drusen bestehende Masse erhalten, die, ohne früher zu schmelzen, sich unter lebhafter Gasentwicklung bei 142 bis 143° zersetzt.

Die nahe Übereinstimmung der Zersetzungspunkte beider Präparate, sowie die anscheinend gleiche Reaktion mit Ferrosalzen, über welche später noch näher berichtet wird, schien gegen eine Verschiedenheit derselben zu sprechen. Bestand aber doch eine solche, so mußten die Körper, unter gleichen Bedingungen mit Silbernitrat gefällt, zu verschiedenen mit den beiden Ausgangssalzen α und β identischen Silbersalzen führen. Da dies nun tatsächlich der Fall war, ist die Existenz zweier isomerer Spaltungsprodukte mit Sicherheit nachgewiesen. Die aus den freien Verbindungen gewonnenen Silbersalze ergaben, zuerst im Vakuum, dann bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, in 100 Teilen:

Substanz	Wasserverlust bei 100°	Ag
α.....	0·98	44·73
β.....	5·54	43·31,

welche Zahlen mit dem Silbergehalte der Ausgangskörper gut übereinstimmen.

Es blieb nunmehr zu ermitteln, inwieweit etwa die Darstellungs- und Trennungsmethode der Spaltungskörper auf deren Bildung von Einfluß sein möchte. Zu einer solchen Annahme gab insbesondere die Beobachtung Anlaß, daß, wie bereits erwähnt, es wohl möglich ist, durch direkte Fraktionierung des rohen Spaltungsproduktes mit Silbernitrat zu der

α-Silberverbindung zu gelangen, daß jedoch das β-Salz nie direkt, sondern nur nach Extraktion mit siedendem Benzol aus dem ungelösten Rückstande isoliert werden konnte. Die Erfolglosigkeit des Fraktionierungsversuches ist wohl kein zwingender Beweis gegen die Präexistenz des β-Körpers, da ja immerhin in den späteren Fraktionen sein silberärmeres Salz mit silberreichen Verbindungen gemengt sein konnte. Letztere wurde auch tatsächlich nachgewiesen (S. 89). Wohl aber deutet die Erscheinung, daß bei der Extraktion mit siedendem Benzol, bei welcher trotz gleichbleibender Menge des Lösungsmittels die Menge an gelöster Substanz nicht konstant bleibt und nicht plötzlich abfällt, sondern allmählich abnimmt, darauf hin, daß teilweise Umlagerung stattfindet; entweder durch die höhere Temperatur an und für sich oder unter Mitwirkung eines anderen bei der Spaltung entstehenden Reaktionsproduktes. Diese Beobachtung wurde bei der Extraktion von etwa sechs aus verschiedenen Spaltungen herrührenden Rohprodukten gemacht. Um diese Wahrnehmung zahlenmäßig möglichst genau zu kontrollieren, wurde eine größere Menge derselben (16 *g*) fein gepulvert, im Vakuum über Schwefelsäure vollständig getrocknet, dann wiederholt mit je 450 *g* Benzol, das über Natrium rektifiziert war, durch je 15 bis 20 Minuten am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt, nach kurzem Absitzen filtriert und 12 bis 24 Stunden in der Kälte stehen gelassen. Setzt man die bei der ersten Extraktion auskrystallisierte Menge von $2 \cdot 25\,g = 100$, so lieferten die folgenden Extraktionen 84, 58, 34 und 12 Gewichtsteile. Die sechste Extraktion gab nur eine sehr geringe Abscheidung. Die in den Mutterlaugen enthaltenen Mengen sind auch gering. Der ungelöst gebliebene Rückstand betrug, wie auch sonst stets beobachtet, fast 50% des Ausgangsmaterials. Die erhöhte Temperatur allein scheint den in Lösung gehenden Anteil nicht erheblich zu beeinflussen, da bei einer neuerlichen halbstündigen Extraktion der vereinigten Krystallisationen mit Benzol und zwar sowohl mit einem solchen, das mit Wasser gesättigt, als auch mit einem, das über Natrium rektifiziert war, nur 6 bis 10% ungelöst zurückblieben.

Da es von Interesse war, den Einfluß eines anderen Extraktionsmittels von niederem Siedepunkte zu untersuchen, so wurden zu diesem Zwecke 5 *g* des gleichen Rohproduktes mit Äther durch viertelstündiges Sieden am Rückflußkühler fünfmal ausgezogen. Der Äther war sorgfältigst gereinigt und frisch über Natrium rektifiziert. Auch hier zeigte sich bei den späteren Extraktionen eine Abnahme des extrahierten Stoffes, die jedoch viel rascher als bei den Versuchen mit Benzol erfolgte. Nach fast völliger Erschöpfung mit Äther betrug der unlösliche Rückstand nur 33%. Derselbe war auch in siedendem Benzol fast unlöslich. Die ätherischen Auszüge lassen den gelösten Körper erst nach sehr starkem Einengen ausfallen. Die Krystallisationen hatten einen Zersetzungspunkt von 133 bis 134° (bei den späteren bis 136° ansteigend). Die ersten Mutterlaugen enthalten noch überdies in Äther leichter lösliche Verunreinigungen. Der gelöste und der ungelöste Anteil wurden durch die Elementaranalyse, beziehungsweise durch die Silbersalze identifiziert.

Um den in Äther löslichen Anteil von den darin leichter löslichen Verunreinigungen zu befreien, wurden die aus den ätherischen Auszügen erhaltenen vereinigten Krystallisationen zuerst mit einer kleinen Menge absoluten Äthers ausgekocht, wodurch der Zersetzungspunkt auf 136° stieg, sodann aus viel Äther umkrystallisiert. Die wässerige Lösung dieses Präparates (I) wurde mit Silbernitrat versetzt, wobei das charakteristische gelbe α-Silbersalz ausfiel. Aus diesem ist mittelst Salzsäure die freie α-Verbindung (Präparat II) mit einem Zersetzungspunkte von 138° isoliert worden. Von beiden im Vakuum bis zum konstanten Gewichte getrockneten Präparaten wurde je eine Verbrennung ausgeführt und hat man nachstehende Resultate erhalten:

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_3H_4O_4N_2$
	Präparat I	Präparat II	
C.....	28·05	27·44	27·26
H.....	3·42	2·77	3·05

Der in Äther unlösliche Rückstand wurde in Wasser aufgenommen, mit Silbernitrat in zwei Fraktionen gefällt und im Vakuum getrocknet. Die Analyse ergab:

In 100 Teilen:

	Gewichtsverlust bei 100°	Ag
Fraktion I	5·75	44·16
Fraktion II	6·07	43·67

Die Silbersalze konnten bei Vermeidung längeren Erhitzens aus siedendem Wasser unzersetzt umkrystallisiert werden. Die Fraktion I lieferte hiebei ein Salz mit 43·86% Ag und 5·80% Wassergehalt. Seine Eigenschaften stimmten ganz mit denen des β-Salzes überein.

Es geht also daraus hervor, daß die Extraktion mit Äther und Benzol qualitativ in gleichem Sinne verläuft. Beide extrahieren einen die α-Silberverbindung liefernden Anteil und lassen die Muttersubstanz des β-Silbersalzes ungelöst. Die Tatsache, daß bei Anwendung siedenden Benzols ungefähr 50% des Spaltungskörgers β mehr erhalten werden als bei Anwendung von Äther, deutet darauf hin, daß, wenn auch durch die Spaltung an sich schon beide Isomere gebildet werden mögen, die in Anwendung kommenden Trennungsmethoden auf ihre gegenseitige Umwandlung doch nicht ohne Einfluß sind (siehe auch S. 96).

Charakterisierung der isomeren Spaltungskörper α und β.

Zur näheren Charakterisierung der Isomeren wurden vergleichende Bestimmungen ausgeführt, die sich auf die Löslichkeit in Alkohol, auf die Verseifungsgeschwindigkeit bei Anwendung von Kalilauge und verdünnter Schwefelsäure, auf die Abspaltung von Cyanwasserstoff beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure, auf die Basizität der Verbindungen, auf die Reaktion mit Ferrosalzen sowie auf den Vergleich ihrer Methylderivate erstrecken.

Die zu diesen Versuchen dienenden Präparate waren sorgfältigst gereinigt und ihre Zusammensetzung kontrolliert.

Der Spaltungskörper α wurde aus 6·3 *g* der aus Benzol abgeschiedenen Krystallisationen erhalten, indem dieselben

zunächst mit 50 *g* absolutem Äther zur Entfernung leichter löslicher Verunreinigungen ausgekocht und dann in das Silbersalz übergeführt wurden. Dieses zeigte bei 100° keinen Gewichtsverlust und hatte einen Silbergehalt von 44·58%. Mit 90% der berechneten Menge Salzsäure zerlegt, lieferte es den freien α-Körper als rein weiße, strahlig krystallinische Masse mit einem Zersetzungspunkte von 139½ bis 140°.

Um den Spaltungskörper β möglichst rein zu gewinnen, wurden 7·7 *g* des mit Benzol erschöpften rohen Spaltungsproduktes mit 100 *g* absolutem Äther am Rückflußkühler extrahiert, die wässerige Lösung des nun bleibenden Rückstandes mit Silbernitrat gefällt, das gewonnene Silbersalz, welches bei 100° einen Gewichtsverlust von 4·97% und einen Silbergehalt von 46·03% zeigte, mit 90% der berechneten Menge Salzsäure zersetzt; der frei gemachte Körper β wurde neuerdings in das Silbersalz überführt und dieses wieder zerlegt. Auf diese Weise wurde der Spaltungskörper β in Form schwach gelblich gefärbter, mikroskopischer Drusen von wetzsteinartigen Krystallen erhalten, die sich bei 139 bis 140° unter starker Gasentwicklung zersetzten. Die Analyse des im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Präparates gaben folgende auf silberfreie Substanz berechnete Zahlen. (Es gehen nämlich Spuren des überschüssigen, unzersetzt gebliebenen Silbersalzes bei der Zerlegung mit Salzsäure in Lösung.) In der folgenden Tabelle sind zum Vergleiche auch die schon S. 93 angegebenen Analysendaten des Körpers α aufgenommen.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	Körper α	Körper β	$C_3H_4O_4N_2$
C.....	27·44	27·40	27·26
H.....	2·77	2·85	3·05
N.....	21·70	20·60	21·26

Hiermit wurde der Nachweis erbracht, daß, wie nach den vorgegangenen Bestimmungen wohl anzunehmen war, auch die aus dem β-Silbersalze erhaltene freie Verbindung die gleiche Zusammensetzung hat wie die aus dem isomeren α-Silbersalze erhaltene.

Löslichkeit in absolutem Alkohol.

Zur Bestimmung der Löslichkeit wurde die fein gepulverte Substanz α (in großem Überschuß) mit absolutem Alkohol durch 6 Stunden bei 20° geschüttelt. Man erhielt den Wert:

1 Teil löslich in 3·08 Teilen Alkohol.

Zur Bestimmung der Löslichkeit des Spaltungskörpers β wurden zwei Präparate (*A* und *B*), die aus zwei verschiedenen Silbersalzfraktionen durch Zerlegung mit Salzsäure erhalten waren, verwendet. Es sind je drei Bestimmungen gemacht worden und zwar in der Weise, daß der ungelöst gebliebene Rückstand der ersten Bestimmung für die zweite, der hiebei gebliebene Rückstand für die dritte benützt wurde. Dadurch sollte nebenher die Einheitlichkeit des Körpers β geprüft werden. Die fein gepulverten Präparate wurden 4 bis 8 Stunden bei 20° mit absolutem Alkohol geschüttelt. Es ergaben sich folgende Werte:

Bestimmung		*A*	*B*
I	1 Teil löslich in.....	27·14	26·60
II	» » » »	48·77	48·29
III	» » » »	52·60	52·30

Die Differenz der Zahlen, besonders zwischen Bestimmung I und II zeigt, daß die Präparate noch mit einer geringen Menge eines leichter löslichen Körpers verunreinigt waren, vermutlich mit Spuren des fast 17mal so leicht löslichen Körpers α. Da die Substanz *A* aus der Haupt-, *B* aus der Nachfraktion erhalten war, so ist es bei der großen Übereinstimmung beider Versuchsreihen nicht unwahrscheinlich, daß die Spaltung des Salzes durch Salzsäure gleichzeitig mit einer wenn auch geringfügigen Umlagerung in den isomeren, leichter löslichen α-Körper verbunden ist.

Zersetzung mit Kalilauge und Schwefelsäure.

Nach der S. 61 beschriebenen Methode wurde ein Molekül der Isomeren mit 79 Molekülen KOH in 66 *l* Wasser verseift, wobei die Hälfte des Stickstoffes als Ammoniak entweicht. Die Abspaltung desselben erfolgt, wie aus Tabelle X ersichtlich.

beim Körper β anfänglich rascher (in der ersten halben Stunde um etwa 40%) als beim Körper α.

Tabelle X.

Destillationsdauer in Minuten	Abgespaltener NH_3, 1 Atom N = 100 gesetzt	
	Körper α	Körper β
6	6	8
16	15	22
31	28	39
56	45	61
81	60	75
106	72	84
131	82	90
161	91	95
191	98	97

Ein Molekül der Isomeren wurde mit $^{50}/_{2}$ Molekülen H_2SO_4 in 49 *l* Wasser im Dampfstrome destilliert und der übergegangene Cyanwasserstoff periodisch mit Silbernitrat titriert.

Tabelle XI.

Destillationsdauer in Minuten	Als CNH abgespaltener N, 1 Atom = 100 gesetzt	
	Körper α	Körper β
5	1·2	4·6
10	6·8	11·3
15	14·4	19
20	—	28
30	38	40
45	55	53
75	68	65
105	75	71

Aus obiger Tabelle ist ersichtlich, daß nahezu die Hälfte des Stickstoffes beider Isomeren beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure als Cyanwasserstoff abgespalten wird und daß der Verlauf der Zersetzung in beiden Fällen nahezu der gleiche ist.

Der Rückstand der Destillation mit Kalilauge (Tabelle X) wurde mit Schwefelsäure neutralisiert und mit $^{50}/_{2}$ Molekülen H_2SO_4 neuerdings im Dampfstrome destilliert. Er gibt eine annähernd gleiche Menge von Cyanwasserstoff wie bei direkter Destillation mit Schwefelsäure ab, nur erfolgt im ersten Falle die Abspaltung viel rascher, sei es wegen tieferer Einwirkung des Alkalis, sei es, daß durch die Eliminierung des Amidstickstoffes der Stickstoff der Isonitrosogruppe als Cyanwasserstoff leichter abspaltbar wird. Die Resultate sind in Tabelle XII zusammengestellt.

Der Rückstand der Destillation mit Schwefelsäure (Tabelle XI) wurde mit KOH neutralisiert und mit 79 Molekülen KOH in 66 *l* Wasser destilliert. Die Zahlen der Tabelle XIII bestätigen das aus Tabelle X ersichtliche Resultat der Abspaltbarkeit eines Atoms Stickstoff als Ammoniak.

Tabelle XII.

Destillationsdauer in Minuten	Abgespaltener CNH, 1 Atom N = 100 gesetzt	
	Körper α	Körper β
5	66	70
10	—	78
15	78	80
30	83	85

Tabelle XIII.

Destillationsdauer in Minuten	Abgespaltener NH_3, 1 Atom N = 100 gesetzt	
	Körper α	Körper β
5	90·2	82·8
10	99·4	84·9
20	101·6	85·6
40	102·3	—
45	—	87·4

Bestimmung der Basizität.

Aus wässeriger Lösung des Körpers α fällt Silbernitrat das einbasische Salz $Ag(C_3H_3N_2O_4)$. Um die Vermutung, daß neben diesem noch ein zweibasisches existieren könne, zu prüfen, wurden die Fällungen mit etwas mehr als 2 Molekülen $AgNO_3$

auf 1 Molekül des α-Körpers in wässeriger Lösung ausgeführt, nachdem 1, beziehungsweise 2 Moleküle KOH zugefügt waren. Im ersteren Falle wurde ein lichtgelbes Salz mit 45·67% Ag, im zweiten Falle ein tief eigelbes, völlig amorphes, mit 62·02% Ag erhalten. Beide Salze erlitten bei 100° keine Gewichtsabnahme und ihr Silbergehalt stimmt befriedigend mit den für das ein-, beziehungsweise zweibasische Silbersalz berechneten Mengen von 45·16% und 62·40% Ag überein.

Die Basizität des Körpers β wurde in gleicher Weise bestimmt. In Gegenwart von einem Molekül KOH auf ein Molekül β-Körper fällt ein gelbes, aus mikroskopischen Drusen von prismatischen Krystallen bestehendes Salz aus, welches bei 100° keinen Gewichtsverlust erleidet und einen Silbergehalt von 46·10% zeigt. Das bei Gegenwart von 2 Molekülen KOH gefällte, völlig amorphe, zweibasische Salz war etwas stärker als das einbasische β-Salz, jedoch nicht so tief gelb gefärbt wie die entsprechende zweibasische α-Verbindung. Das im Vakuum getrocknete Salz ergab einen Silbergehalt von 64·69%.

Zur Herstellung dieser Silberverbindungen standen nur geringe Substanzmengen zur Verfügung, woraus sich die etwas größeren Abweichungen der gefundenen von den berechneten Zahlen erklären. Doch bleibt kein Zweifel, daß auch der β-Körper zwei durch Metalle ersetzbare Wasserstoffatome enthält. Bemerkenswert ist außerdem, daß sich das einbasische Silbersalz aus saurer Lösung mit Krystallwasser, aus neutraler Lösung ohne ein solches ausscheidet.

Reaktion mit Ferrosalzen.

Die freien Körper α und β geben mit Ferrosulfat keine charakteristische Farbenreaktion, auch nicht nach Hinzufügen von einem Molekül NaOH. Ebensowenig zeigen ihre Silbersalze in Wasser aufgeschlämmt mit Eisenchlorür allein oder nach dem Hinzufügen eines Chlorides, mit Ferrosulfat die für das nitrosomalonamid unter diesen Bedingungen sehr empfindie Reaktion. Setzt man aber zu diesen Gemischen Natriumtat oder ein zweites Molekül Natriumhydroxyd zu, so steht in allen Fällen eine äußerst intensive, tiefviolette bung, die jeweilig einen Stich ins rötliche oder bläuliche

zeigt. Gibt man unter diesen Bedingungen auf ein Molekül der Körper α und β bloß $^1/_2$ Molekül Ferrosulfat, so treten bei einigermaßen verdünnten Lösungen bloß die violetten Färbungen auf; setzt man aber noch $^1/_2$ Molekül Ferrosulfat zu, so fallen schwer lösliche, tief schwarzblaue Niederschläge aus, die teils krystallisiert, teils amorph sind. Es scheinen somit leichter lösliche, gemischte Ferro-Alkali- und schwer lösliche Ferrosalze zu existieren. Die Körper α und β verhalten sich bei dieser Reaktion sehr ähnlich, nur scheinen die β-Verbindungen schwerer löslich zu sein; auch können geringe Unterschiede in den Farbennuancen und den Krystallformen beobachtet werden. Mit ihrer Muttersubstanz, dem Isonitrosomalonamid, teilen seine isomeren Spaltungsderivate α und β somit die Farbenreaktion mit Ferrosalzen und wir dürfen deshalb in diesen drei Körpern eine gemeinsame, diese Reaktion bedingende charakteristische Gruppe voraussetzen.

Eine besondere Eigentümlichkeit zeigen die Ferroverbindungen des α- und β-Derivates. Während ihre Bildung schon durch eine ungemein schwach saure Reaktion (wie sie nach Abstumpfung der freien Spaltungskörper mit einem Molekül NaOH zurückbleibt), behindert wird, gehen sie, wenn einmal in der angegebenen Weise entstanden, offenbar in einen anderen Zustand über. Die Färbungen sind dann nämlich auch in verdünnten wässerigen Lösungen sehr luftbeständig und verschwinden weder beim Erhitzen noch bei längerem Stehen, auch nicht nach Zusatz von Alkalien und selbst von sehr konzentrierten Mineralsäuren.[1]

Methylierte Spaltungsderivate α und β.

Zur weiteren Erforschung der Isomerie erschien es wünschenswert, die Methylderivate der Körper α und β darzustellen.

Zur Einführung der Methylgruppe in den Körper α wurde sein fein zerriebenes Silbersalz in absolutem Alkohol auf-

[1] Die Arbeiten von Hantzsch und Guinchard (Berl. Ber., *32*, 607 ff., 1723 ff.) über Isonitroverbindungen etc. lassen einen Zusammenhang dieser Erscheinung mit der Bildung eines geschlossenen Ringes vermuten. Darüber wird eine besondere Untersuchung, die sich auch auf die Kondensationsprodukte der isomeren Spaltungskörper erstrecken wird, entscheiden.

geschlämmt und mit etwas mehr als der berechneten Menge Jodmethyl im Dunkeln unter häufigem Schütteln belassen. Nach etwa 12 Stunden war die Umsetzung anscheinend beendet. Die abgesaugte alkoholische Lösung hinterließ, im Vakuum über Schwefelsäure eingedunstet, einen schwach gelblichen, sirupösen Rückstand, der auch nach längerem Stehen nicht fest wurde. Er war in Wasser, Alkohol und Äther bis auf geringe Mengen relativ leicht löslich. Seine wässerige Lösung gab mit Silbernitrat eine gelblichweiße, aus mikroskopischen, morgensternartigen Formen bestehenden Niederschlag, Kupferacetat eine amorphe Fällung. Mit Ferrosulfat entstand nach Zusatz von Natriumacetat eine tiefviolette Färbung.

Um die Analyse des sirupösen Methylderivates zu umgehen, wurde dessen eben erwähnte Silberfällung in der Annahme, es sei ein Salz desselben, verwendet. Es zeigte sich jedoch, daß das Silbersalz des nicht methylierten α-Derivates vorlag, welches vermutlich durch die verseifende Wirkung des Wassers rückgebildet wurde. Die Analyse ergab nämlich 44·69% Ag, während sich für $Ag(C_8H_8O_4N_2)CH_3$ 42·65%, für $Ag(C_8H_8O_4N_2)$ 45·16% berechnen. Es blieb daher nichts übrig, als die Methylverbindung selbst zu analysieren. Zu ihrer Reinigung wurde sie in wenig absolutem Äther aufgenommen, die Lösung von einem geringen gelblichen Rückstande getrennt, im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur eingedunstet und bis zur Gewichtskonstanz darinnen belassen (Substanz I).

Da die Differenzen zwischen den gefundenen und berechneten Zahlen erheblich waren (die Prozentzahl des Kohlenstoffes größer, die des Stickstoffes kleiner gefunden wurde als dem Methylderivat entspräche), so ließ sich vermuten, daß diese Abweichungen durch zurückgehaltenen Äther oder Alkohol verursacht werden. Um diese zu entfernen, wurde ein durch Schwefelsäure getrockneter Luftstrom bei 16 *mm* Druck über die zuerst auf 50°, dann auf 70° erhitzte Substanz geleitet. Bei 70° tritt zuerst eine bedeutende, dann eine sehr geringe
1 konstant bleibende Abnahme ein. Die zur Analyse verndete Probe wurde bis zu diesem Punkte getrocknet und
› Werte (Substanz II), die nun den für das Methylderivat echneten vollkommen entsprechen.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für	
	Substanz I	Substanz II	$(C_3H_3N_2O_4)CH_3$	$C_3H_4N_2O_4$
C.....	33·91	32·84	32·86	27·26
H	4·51	3·57	4·14	3·04
N	18·27	19·75	19·22	21·26

Zur Methylierung des Spaltungskörpers β dienten die beiden S. 33 erwähnten Fraktionen des Silbersalzes (mit 43·17 und 43·10% Ag). Sie wurden in gleicher Weise wie das α-Salz behandelt. Nach dem Verdunsten des Alkohols hinterblieb ein Rückstand, der bald zu einem Haufwerke mikroskopischer Prismen erstarrte und an Äther einen geringen, leicht löslichen Anteil abgab, während die Hauptmenge darin schwer löslich war. Das Präparat zeigte einen Zersetzungspunkt von 126 bis 127°, gab in wässeriger Lösung mit Ferrosulfat allein keine, auf Zusatz von Natriumacetat eine stark gelbrote Färbung. Die vorhandenen Mengen waren zu ausgiebigen Reinigungsversuchen leider nicht ausreichend. Der zur Analyse und Verseifung mit Kali verwendete Teil konnte nur nochmals mit absolutem Alkohol extrahiert und im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet werden. Die Analyse gab:

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für	
		$(C_3H_3N_2O_4)CH_3$	$C_3H_4O_4N_2$
C	31·01	32·86	27·26
H.....	3·86	4·14	3·04

Die gefundenen Zahlen liegen, wie man sieht, zwischen denen eines methylierten und des nicht methylierten Körpers, immerhin aber näher dem methylierten Produkte. Man darf daher annehmen, daß die Methylierung tatsächlich stattgefunden und die vorliegende Substanz vorwiegend aus dem β-Methylderivat bestand. Nach der Löslichkeit und dem Zersetzungspunkte, der für die reine Substanz sicher noch etwas höher anzunehmen ist, war eine Identität mit dem S. 53 beschriebenen Spaltungsprodukte des methylierten Isonitrosomalonamids nicht ausgeschlossen. Waren sie identisch, so

mußte die Eigenschaft des letzteren, den durch Alkali abspaltbaren Stickstoff sehr leicht abzugeben, auch bei dem noch nicht völlig reinen Produkte deutlich zum Ausdrucke kommen. Die nachstehend angeführten Verseifungszahlen zeigen aber ein ganz anderes Verhalten unseres β-Methylderivates, indem dieses den Stickstoff schwierig und kaum schneller abgibt als das nicht methylierte Spaltungsprodukt β.

Es wurde ein Molekül β-Methylderivat mit 79 Molekülen KOH in 66 *l* Wasser im Dampfstrome destilliert. Die nachstehende Tabelle XIV gibt die Resultate.

Tabelle XIV.

Destillationsdauer in Minuten	Abgespaltener N, 1 Atom = 100
5	15
10	22
15	30
20	36
30	46
50	61
70	73
100	87
130	95
160	100

Nach den vorstehenden Ausführungen zeigen die beiden Isomeren in ihrem Verhalten eine große Ähnlichkeit. Beide fungieren als zweibasische Säuren, die ein Atom Wasserstoff von sehr stark saurem Charakter haben, während der des zweiten bedeutend schwächer ist. Beide Körper enthalten ein Atom Stickstoff, das durch Säuren etwas leichter, durch Alkalien sehr schwierig in Form von Ammoniak abtrennbar ist. Das zweite Atom Stickstoff wird bei beiden Körpern durch Säuren als Cyanwasserstoff eliminiert. Bemerkenswert ist ferner, daß durch die kalische Abspaltung des einen Atoms Stickstoff das zweite Atom nunmehr durch Säuren viel leichter in Form von Cyanwasserstoff abgetrennt wird als vorher. Die Zahlen sind aus den Tabellen XI und XII ersichtlich. Die Ähnlichkeit l ier Isomeren erstreckt sich auch auf die sehr charakteristi- s en Ferroverbindungen.

Die Unterschiede beider Körper sind sehr wenig aus- l rägt und dieser Umstand ist wohl auch die Ursache, warum

die Konstatierung und Trennung der Isomeren auf Schwierigkeiten stößt. Sehen wir von der verschiedenen Löslichkeit in absolutem Alkohol ab, die erst bei den angereicherten Partien zur Geltung kommt, so konnten nur geringe Unterschiede in der Krystallform und der Verseifungsgeschwindigkeit der freien Körper, in dem Wassergehalte und in der Färbung der Silbersalze, in der Form und Löslichkeit der Ferroverbindungen und in den Eigenschaften der Methylester konstatiert werden. Diese Differenzen, so gering sie erscheinen, sind doch durch Kontrollversuche sichergestellt, so daß die Existenz beider Isomeren nicht angezweifelt werden kann.

Was die Ursache der Isomerie anbelangt, so werden von der Theorie, wenn wir für die Muttersubstanz die Konstitution eines Isonitrosomalonamids annehmen, tatsächlich zwei isomere Spaltungskörper gefordert. Das mit der Isonitrosogruppe verbundene Kohlenstoffatom ist nämlich nach Austritt einer Amidogruppe an zwei verschiedene Gruppen gebunden und so muß daher ein Syn- und ein Antikörper existieren. Von diesen beiden Isomeren ließen sich vier Monomethylderivate ableiten, und die Tatsache, daß die vorbeschriebenen zwei Methylierungsprodukte von dem isomeren Spaltungsprodukte des methylierten Isonitrosomalonamids und untereinander bestimmt verschieden sind, stünde damit nicht im Widerspruch; ja es wäre nach der Theorie sogar noch ein viertes isomeres Monomethylderivat ausständig. Auch die leichte Verseifbarkeit der Methylgruppen könnte darin begründet sein, daß in den methylierten Isomeren und den einbasischen Silbersalzen eine Substitution in der Carboxylgruppe stattgefunden hat und daß die Alkylgruppe in dieser Stellung leichter der Verseifung zugänglich ist, als wenn sie direkt an die Isonitrosogruppe gebunden wäre. Deshalb muß auch die Verseifungsgeschwindigkeit der Amidogruppe dieser methylierten Körper nahezu dieselbe sein wie in den freien Säuren.

Gegen diese Auffassung scheint aber die Tatsache der schwierigen Verseifbarkeit der noch angenommenen zweiten Amidogruppe zu sprechen, sowie die charakteristische Reaktion mit Ferrosalzen, welche die beiden Isomeren mit dem Isonitrosomalonamid teilen, welche aber die S. 81 angegebenen

verwandten Isonitrosokörper mit oder ohne eine der Isonitrosogruppe benachbarte $CONH_2$-Gruppe nicht liefern.

Einen wichtigen Beitrag zur Lösung dieser noch offenen Konstitutionsfrage könnte das Studium der bimethylierten Produkte liefern, welche durch Umsetzung der zweibasischen Silbersalze die beiden Isomeren α und β mit Methyljodid erhältlich wären. Durch partielle Verseifung derselben müßte man, da die Gruppe $COOCH_3$ leichter verseifbar wäre, bei Annahme obiger Konstitution zu zwei in der Isonitrosogruppe alkylierten isomeren Monomethylderivaten gelangen, von denen eines mit dem bereits isolierten und S. 107 beschriebenen Spaltungsprodukte des methylierten Isonitrosomalonamids, dessen Konstitution sichergestellt ist, identisch sein müßte. Unter abgeänderten Spaltungsbedingungen, eventuell durch partielle Verseifung des methylierten Isonitrosomalonamids müßte es übrigens gelingen, auch auf diesem Wege zu dem erwähnten zweiten Isomeren zu gelangen.

Ich hoffe übrigens, auch durch das Studium der Kondensation der Isomeren und der in den Amidgruppen alkylierten Isonitrosomalonamiden, deren Bearbeitung ich mir gleichfalls vorbehalten möchte, weiteres zur Lösung dieser Fragen beitragen zu können.

Die Ausführung der Versuche ist vorläufig durch die schwierige Beschaffung des nötigen reichlichen Materials verzögert. Aus dem gleichen Grunde konnten auch bisher die durch vollständige Verseifung der beiden Isomeren α und β entstehenden Produkte nicht isoliert werden. Bei der großen Resistenz derselben gegenüber Alkalien wäre übrigens, auch wenn deren Zurückführung auf Isonitrosomalonsäure gelänge, kein einwandfreier Schluß auf die Konstitution der Isomeren zu ziehen.

Spaltungsprodukte des methylierten Isonitrosomalonamids.

Die Beobachtung, daß durch Einführung der Methylgruppe in das Nitrosomalonamid die Geschwindigkeit, mit der die Amidogruppen verseift werden, so bedeutend erhöht

wird,[1] legte den Gedanken an eine mit der Alkylierung verbundene eventuelle Umlagerung nahe und machte es wünschenswert, die Verseifung stufenweise zu verfolgen und die sich bildenden Spaltungskörper zu isolieren.

Abspaltung einer Amidogruppe. Zu dem Zwecke wurde durch quantitative Verseifungen ermittelt, ob und unter welchen Konzentrationsverhältnissen eine möglichst glatte Abspaltung von nur einem Atom Stickstoff erfolge. Aus einer größeren Anzahl darauf bezüglicher Versuche sind in Tabelle XV einige Versuchsreihen aufgenommen, welche erkennen lassen, wie bei zunehmender Konzentration und abnehmender Kalimenge eine relativ beschleunigte Abspaltung von einem Atom Stickstoff erfolgt. Über die Konzentration von $^1/_6$ normal hinaus konnten die Versuche nicht weiter geführt werden, da schon bei dieser Konzentration infolge des geringen Destillationsvolumens eine Änderung von 4·8% desselben pro Minute nicht zu vermeiden war.

Tabelle XV.

Destillationsdauer in Minuten	10	3	3	3	Anzahl der Moleküle KOH auf 1 Molekül des Esters
	60	60	18	6	Anzahl der Liter Wasser auf 1 Molekül des Esters
	—	—	+2·8	+4·8	Volumsänderung, Prozent pro Minute
6	92	41	84	106	
12	114	71	102	117	
18	123	86	109	123	
24	129	97	113	127	Abgespaltener Stickstoff
30	—	102	116	—	1 Atom = 100 gesetzt
42	142	111	—	133	
55	—	—	123	—	
64	154	118	—	—	

[1] Ich habe die allgemeinere Frage über den Einfluß der Alkylierung auf die Verseifungsgeschwindigkeit von Amiden und Estern der Isonitrososäuren bereits an einigen Körpern dieser Klasse studiert und werde über diese noch nicht abgeschlossene Untersuchung besonders berichten.

Eine weitere Steigerung der Konzentration und Verminderung der Alkalimenge wirkt, wie zu erwarten war, im gleichen Sinne: 2 *g* des Methylesters wurden mit $1^1/_4$ Molekülen KOH (bei einer Konzentration von einem Molekül auf 1·45 *l* Wasser) durch 6 Minuten im Dampfstrome destilliert; das Destillat in Normalsalzsäure aufgefangen, lieferte 0·7175 *g* NH_4Cl, was einer Abspaltung von 97·4 Teilen Stickstoff (1 Atom = 100 gesetzt) entspricht.

Behufs Isolierung des entstandenen Spaltungskörpers *(C)* wurde der Destillationsrückstand mit der zur genauen Neutralisierung der verwendeten Kalilauge nötigen Menge Schwefelsäure versetzt, im Vakuum über Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur eingedunstet und der feste Rückstand mit konzentriertem Alkohol extrahiert. Der alkoholische Auszug liefert, im Vakuum eingedunstet, eine krystallinische Masse, die sich bei 124° zu zersetzen beginnt. Sie ist in Wasser sehr leicht, in Methyl-, Äthylalkohol und Aceton leicht, in Äther, Chloroform und Benzol schwer löslich. Sie wurde sowohl durch Umkrystallisieren aus siedendem absoluten Alkohol als auch durch fraktionierte Fällung der alkoholischen Lösung mit Chloroform gereinigt und in beiden Fällen als reinstes Produkt in Gestalt eines bei 137 bis 138° unter Zersetzung schmelzenden, weißen, krystallinischen Pulvers erhalten. Es bildet mikroskopische Rhomboeder oder aus wetzsteinartigen Formen zusammengesetzte Drusen.

Die Analyse dieses im Vakuum über Schwefelsäure gewichtskonstant bleibenden Körpers liefert Zahlen, die dem Monamid des Methylesters der Isonitrosomalonsäure, als dem vermuteten Spaltungskörper, gut entsprechen.

	Gefunden	Berechnet für $C_4H_6O_4N_2$
C	32·75	32·86
H	3·99	4·14
N	19·34	19·22

Der Körper ist, wie zu erwarten war, eine einbasische sch ·che Säure. Mit der berechneten Menge Normalkalilauge

neutralisiert und im Vakuum eingedunstet, erhält man das Kalisalz in Form von strahligen Krystallmassen. Es läßt sich am besten aus 70prozentigem Alkohol umkrystallisieren; man erhält dann das Salz in flachen, mikroskopischen Tafeln. Es ist in Wasser sehr leicht, in Alkohol schwer löslich. Durch Umsetzung mit anderen Metallsalzen erhält man leicht die entsprechenden Verbindungen.

Das Silbersalz, welches sich auch beim Versetzen der wässerigen Lösung der freien Säure mit Silberacetat bildet, ist in Wasser nicht sehr schwierig löslich und läßt sich aus heißem Wasser unzersetzt umkrystallisieren, wobei man es in konzentrisch gruppierten, abgestutzten Prismen erhält. Sein Silbergehalt entspricht gut dem einbasischen Salz.

	Gefunden	Berechnet für $C_4H_5O_4N_2Ag$
Ag	42·57	42·65

Das Kupfersalz, durch Umsetzung des Kalisalzes mit Kupfersulfat erhalten, ist in Wasser leicht löslich und scheidet sich auf Zusatz von Alkohol in Form grüner, sternförmiger Krystalle ab.

Das Bleisalz, in Wasser noch leichter löslich, wird durch absoluten Alkohol als weisses, amorphes Pulver gefällt.

Abspaltung der zweiten Amidogruppe. Durch Isolierung des obigen Spaltungskörpers wurde für das eine der Stickstoffatome, welches durch Kali aus dem methylierten Isonitrosokörper abgespalten wird, der Nachweis erbracht, daß es einer $CONH_2$-Gruppe entstammt. Die Leichtigkeit der Verseifung und die Zusammensetzung des dabei erhaltenen Spaltungskörpers *C* sprechen unzweideutig dafür. Die verfügbare Menge an letzterem war leider nicht hinreichend, um von ihm ausgehend zu dem komplett verseiften Derivate zu gelangen.

Es konnte indes konstatiert werden, daß Kali aus ihm ein Atom Stickstoff in Form von Ammoniak abspaltet und daß diese Abspaltung zwar sichtlich langsamer erfolgt, als die Verseifung der oben nachgewiesenen Amidogruppe, jedoch noch ganz erheblich rascher verläuft, wie bei den S. 94 ff. beschriebenen

Spaltungsprodukten des nicht methylierten Isonitrosomalonamids.

Zur quantitativen Verfolgung des Verlaufes der Spaltung wurde in der wiederholt erwähnten Weise vorgegangen. Tabelle XVI enthält das Ergebnis einiger Versuchsreihen.

Tabelle XVI.

Destillationsdauer in Minuten	79	8	3·2	Anzahl der Moleküle KOH auf 1 Mol. des Methylesters
	66	60	60	Anzahl der Liter Wasser auf 1 Molekül des Methylesters
5	64	13	3·6	
10	89	20	—	
15	99	—	8·4	Abgespaltener Stickstoff
20	102	31	—	1 Atom = 100 gesetzt
30	106	40	13·2	
50	107·4	—	—	
60	—	62	22·1	

Bemerkenswert ist die Tatsache, daß bei dauernder Einwirkung größerer Mengen von Kali mehr als ein Atom Stickstoff — allerdings sehr langsam — auszutreten vermag. Da diese Beobachtung bei mehreren Spaltungen gemacht wurde und nach den angeführten Analysenzahlen und der sorgfältigen Reinigung eine Beimengung des Diamids ausgeschlossen ist, müssen neben der Verseifung in geringem Maße noch anderweitige tiefere Zersetzungen vor sich gehen.

Um nachzuweisen, daß der abgespaltene Stickstoff tatsächlich als Ammoniak austritt, wurden 0·3433 *g* des Spaltungsproduktes C mit Kalilauge 13 Minuten im Dampfstrome destilliert (1 Molekül Spaltungskörper mit 80 Molekülen KOH in 50 *l* Wasser) und das Destillat in Normalsalzsäure aufgefangen. Es erg eingedampft und bis zur Gewichtskonstanz getrocknet ein Rückstand von 0·1225 *g*, welcher mit $^1/_{10}$ normaler $AgNO_3$ tit rt 22·65 cm^3 verbrauchte, was auf $ClNH_4$ umgerechnet 0· ·3 *g* entspricht (= 97·4% N, 1 Atom = 100 gesetzt.)

Es war noch zu ermitteln, ob auch dieses zweite aus dem methylierten Isonitrosomalonamid leicht als Ammoniak abspaltbare Atom Stickstoff einer $CONH_2$-Gruppe entstamme und die eingeführte Methylgruppe sich an die Isonitrosogruppe angelagert habe. Zur Lösung dieser Frage wurde das methylierte Isonitrosomalonamid vollständig verseift, der dabei entstandene Spaltungskörper isoliert und identifiziert.

Durch Vorversuche wurden die geeigneten Verseifungsbedingungen ermittelt. Destilliert man ein Molekül des methylierten Isonitrosomalonamids mit 4 Molekülen KOH in 2 *l* Wasser gelöst, durch 20 Minuten im Dampfstrome, so werden 95% der auf zwei Amidogruppen berechneten Menge Stickstoff als Ammoniak abgespalten. Man neutralisiert hierauf den Destillationsrückstand mit der 4 Molekülen KOH genau äquivalenten Menge Schwefelsäure, wobei stets reichliche Kohlensäureentwicklung und deutlicher Blausäuregeruch bemerkt wurden. Das Spaltungsprodukt (Methylester der Isonitrosomalonsäure) geht zwar beim Ausschütteln mit Äther teilweise in diesen über, läßt sich aber auf diese Weise nur unvollständig gewinnen. Vorteilhafter dunstet man die wässerige Lösung im Vakuum über Schwefelsäure ein und extrahiert den Rückstand mit Äther. Nach Verdunsten desselben hinterbleibt der Körper als rein weiße, krystallinische Masse, vorzugsweise in kurzen Prismen. Er erwies sich bei der Analyse (Substanz *A*) noch nicht genügend rein. Zur weiteren Reinigung wurde er ins Silbersalz überführt, dieses mit Salzsäure zerlegt und die so gewonnene Säure aus Benzol umkrystallisiert (Substanz *B*). Zur Analyse wurden die Proben im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Konstantes Gewicht konnte erst nach zehn- bis zwölftägigem Belassen im Vakuum erreicht werden. Der eingetretene Gewichtsverlust entsprach nahezu einem Molekül Krystallwasser. Es wurden:

	Gefunden		Berechnet für $C_4H_5O_5N$
	Substanz *A*	Substanz *B*	
C.....	30·83	—	32·64
H.....	3·63	—	3·43
N..... ..	10·61	9·86	9·55

Hienach dürfte die Substanz *A* noch mit etwas Monamid *C* verunreinigt gewesen sein. Die gereinigte Substanz entsprach in ihrer Zusammensetzung einer methylierten Isonitrosomalonsäure.

Sie ist in Wasser, Methyl-, Äthylalkohol und Aceton sehr leicht, in Äther leicht, in Benzol und Chloroform schwer, in Petroläther unlöslich. Beim Umkrystallisieren aus Benzol erhält man den Körper in ungemein feinen, verfilzten Nädelchen, die beim (langsamen) Erhitzen ohne Zersetzung bei 90 bis 91° schmelzen; durch weitere Reinigung tritt keine Erhöhung des Schmelzpunktes ein.

Die Verbindung erweist sich als sehr starke Säure zweibasischer Natur. Sie gibt mit Kupfer-, Quecksilber-, Ferro- und Ferrisalzen in den ersten beiden Fällen auch nach dem Abstumpfen mit Ammoniak keine Fällungen, wohl aber mit Blei- und Silbersalzen. Besonders charakteristisch ist ihre Silberverbindung, welche ein ausgeprägtes Krystallisationsvermögen besitzt und sich aus stark verdünnten Lösungen der Säure auf Zusatz von Silbernitrat in langen weißen Nädelchen ausscheidet. Sie läßt sich unzersetzt aus viel siedendem Wasser umkrystallisieren und entspricht in ihrer Zusammensetzung einem zweibasischen Silbersalze der methylierten Isonitrosomalonsäure. Beim Erhitzen detoniert die Verbindung lebhaft. Analysiert wurden Proben von zwei verschiedenen Darstellungen.

	Gefunden		Berechnet für $C_4H_3O_5NAg_2+{}^1/_2H_2O$
	Probe I	Probe II	
Ag.....	58·94	58·60	58·35

Durch die Zusammensetzung und die zweibasische Natur der erhaltenen Säure ist in Verbindung mit der leichten Abspaltbarkeit zweier Stickstoffatome der Nachweis erbracht, daß in dem methylierten Isonitrosomalonamid zwei $CONH_2$-Gruppen enthalten sind. Da die methylierte Isonitrosomalonsäure noch nicht beschrieben ist, mußte, um die Identität des erhaltenen Spaltungsproduktes (S. 110) mit ihr nachzuweisen, deren Darstellung versucht werden.

Zu dem Behufe wurde trockener Nitrosomalonester in absolut alkoholischer Lösung mit einem Molekül Natriumalkoholat und einem Molekül Jodmethyl eine halbe Stunde am

McLEAN HOSPITAL MAY 20 1905

Rückflußkühler erhitzt, der Alkohol zum Teil abdestilliert und aus der mit Wasser versetzten Flüssigkeit der methylierte Nitrosomalonester in Äther aufgenommen. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterbleibt derselbe als ölige, in Wasser schwer lösliche Flüssigkeit, die durch ungefähr 5 Minuten langes Kochen mit einer 4 Moleküle KOH entsprechenden Menge einer etwa 20prozentigen Kalilauge verseift wurde. Die wässerige Lösung wurde hierauf mit einer der angewandten Kalimenge genau äquivalenten Menge Schwefelsäure neutralisiert und mit Äther wiederholt ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterbleibt, in Form schwach gelblicher, sternförmig gruppierter Nädelchen, ein dem oben beschriebenen Spaltungsprodukte in seinen Löslichkeitseigenschaften durchaus ähnlicher Körper, welcher aber erst bei 117 bis 119° unter schwacher Zersetzung schmilzt. Er wurde nun zur Reinigung in das Silbersalz überführt. Dieses zeigte, im Vakuum kurze Zeit getrocknet, einen Silbergehalt von:

	Gefunden	Berechnet für $C_4H_3O_5NAg_2 +$	
		$+ \frac{1}{2} H_2O$	$+ H_2O$
Ag	57·46 (als AgCl)	58·35	56·97

und krystallisierte in den für das Silbersalz des vorbeschriebenen (S. 56) Spaltungskörpers charakteristischen weißen Nadeln aus. Es wurde mit etwas weniger als der berechneten Menge Salzsäure zerlegt und die so gewonnene Säure aus Benzol umkrystallisiert, wobei sie sich in den charakteristischen feinen verfilzten Nädelchen abschied. Diese zeigten genau den für das reine Spaltungsprodukt gefundenen, ziemlich glatten Schmelzpunkt von 90 bis 91° (ohne Zersetzung).

Dadurch ist nachgewiesen, daß der durch vollständige Verseifung des methylierten Derivates *A* erhaltene Spaltungskörper mit der methylierten Isonitrosomalonsäure identisch ist. Mit Rücksicht auf die früheren Ausführungen ist daher dem methylierten Derivate *A* die normale Struktur eines methylierten Isonitrosomalonamids beizulegen,[1] welcher Umstand eine

[1] Betreffs der Existenz eines zweiten isomeren in der Gruppe NOH methylierten Monamids, welches unter Zugrundelegung dieser Konstitution nach der Theorie zu erwarten ist, sei auf die S. 105 gemachte Bemerkung verwiesen.

weitere Stütze für die auch aus anderen Gründen gemachte Annahme bildet, daß dem Derivate *A* selbst[1] wahrscheinlich nicht die seiner Synthese entsprechende Konstitution eines Isonitrosomalonamids zukommt.

Beziehung des Derivates A zum Nitromalonamid.

Die Auffindung einer Substanz mit reduzierenden Eigenschaften in den Mutterlaugen des Derivates *A* (des Isonitrosomalonamides) S. 121 deutet darauf hin, daß, wie schon nach dem Vergleiche der Bruttoformeln vermutet wurde, das Derivat *A* durch einen Reduktionsprozeß aus dem Nitromalonamid gebildet wird. Vorläufig konnte ein indirekter Beweis für diese Vermutung dadurch erbracht werden, daß das Derivat *A* durch Oxydation mittels Kaliumpermanganat glatt in das Nitromalonamid zurückgeführt wurde.

Das Permanganat wirkt auf das Derivat *A* in wässeriger Lösung unter sofortiger Ausscheidung von Braunstein ziemlich energisch ein. Dagegen findet in stark saurer Lösung die Einwirkung viel langsamer, jedoch unter glatter Bildung des Nitromalonamids statt. Man säuert zu dem Zwecke die wässerige Lösung mit zirka 2 Molekülen Schwefelsäure an und setzt tropfenweise die berechnete Menge Permanganatlösung unter schwachem Erwärmen zu, worauf sich bald die schwer löslichen Nadeln des Nitrokörpers abzuscheiden beginnen. Die Identifizierung der aus 50prozentigem Alkohol umkrystallisierten Verbindung geschah durch Prüfung der Löslichkeitseigenschaften, des Schmelzpunktes, sowie der Form und Zusammensetzung der Silberverbindung. Das im Vakuum gewichtskonstante Salz ergab in Prozenten:

	Gefunden	Berechnet für $C_3H_4O_4N_3Ag$
Ag	42·39	42·48

[1] Diese Annahme erforderte die Voraussetzung, daß mit der Alkylie[illegible]g eine Umlagerung verbunden sei. Da solche Umlagerungen wiederholt be[illegible]chtet worden sind, so hätte sie nichts gezwungenes.

Es wird die nächste Aufgabe sein, ein geeignetes Mittel aufzufinden, welches den umgekehrten Prozeß: die glatte Reduktion des Nitrokörpers zum Derivate *A* bewirkt. Man kann aber schon jetzt in Bezug auf diesen Vorgang mit einiger Wahrscheinlichkeit annehmen, daß das Nitromalonamid beim Kochen seiner wässerigen Lösung partiell unter Bildung reduzierender Verbindungen zerfällt, die das noch unzersetzt gebliebene Nitromalonamid, indem sie ihm Sauerstoff entziehen, in das Derivat *A* überführen.

Untersuchung des Derivates B.

Das Derivat *B* scheidet sich, wie S. 12 erwähnt wurde, nach starkem Einengen der durch $2^1/_2$ Stunden gekochten wässerigen Lösung des Nitromalonamids (1 : 50) nach längerem Stehen als bräunlichgelbes Pulver ab, das unter dem Mikroskop ein ziemlich einheitliches Bild zeigt. Seine Ausbeute beträgt $4^1/_2$ bis 5% der Muttersubstanz.

Nach seinem Verhalten gegen Lösungsmittel und beim Erhitzen schien eine Verbindung von höherem Molekulargewicht vorzuliegen. Es konnte kein Lösungsmittel gefunden werden, in welchem der Körper einigermaßen leicht löslich wäre. Äther, Benzol, Chloroform lösen nichts, Aceton, absoluter Methyl- und Äthylalkohol nur geringe Mengen; relativ am meisten wird von siedendem Wasser und siedendem 50prozentigem Alkohol aufgenommen, ungefähr $^1/_2$%. Die Löslichkeit in Wasser wird durch Zusatz von starken Alkalien oder Säuren kaum beeinflußt.

Beim Erhitzen bis auf ungefähr 220° verändert sich der Körper überhaupt nicht, dann tritt leichte Verfärbung, bei ungefähr 260 bis 280° schwache Sublimatbildung unter stärkerer Bräunung ein; aber selbst über 310° erhitzt, schmilzt der Körper noch nicht.

Die nähere Untersuchung ergab, daß das Derivat *B* nicht einheitlich ist, sondern aus einem Gemenge sehr ähnlicher Stoffe besteht. Zwei davon (Substanz *B* I und *B* II) konnten isoliert werden; doch ist die Existenz noch einer dritten sehr wahrscheinlich.

Substanz *B* I. Behufs ihrer Trennung und Reinigung wurde das fein zerriebene Pulver wiederholt mit kleinen Mengen 50prozentigen siedenden Alkohols extrahiert; die vereinigten ersten Krystallisationen (Probe I *a*) bildeten ein gelbrotes, aus mikroskopischen, kugeligen Aggregaten, morgensternähnlichen Formen und Doppelkugeln bestehendes Pulver. Es hängt von der Art des Lösungsmittels und der mehr oder minder raschen Ausscheidung ab, in welcher Form der Körper auskrystallisiert. Öfters wurden auch biskuitähnliche Gestalten und Doppelbüschel beobachtet. Beim Erhitzen verhält sich die Substanz wie das Gemenge *B*; das gleiche gilt auch bezüglich der Löslichkeit. In der wässerigen Lösung rufen mineralsaure und essigsaure Metallsalze keine Fällung hervor. Silbernitrat gibt eine sehr geringe, rötliche, amorphe Ausscheidung, die von einer Verunreinigung herrührt.

Kali spaltet sehr leicht Ammoniak ab; es liegt aber kaum das Ammoniumsalz einer Säure vor, da sonst die wohl noch schwerer löslichen Metallsalze aus der wässerigen Lösung ausfallen müßten. Wir haben vielmehr in der Substanz *B* I eine indifferente Verbindung vor uns, die, wie eine spätere Untersuchung erwies, als Polyamid aufzufassen ist.

Der größere Teil der Substanz I *a* wurde noch einmal mit einer unzureichenden Menge siedenden 50 prozentigen Alkohols extrahiert. Die ausfallenden gelbrötlichen Krystalle (Substanz I *b*) wurden analysiert und zu den im folgenden beschriebenen Spaltungsversuchen verwendet.

Die Analysen beider Proben (I *a* und I *b*) gaben, bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, wobei nur ein geringer Gewichtsverlust eintrat, die folgenden Zahlen:

	Gefunden		Berechnet für $(C_6H_9O_5N_6)_n$
	Substanz I *a*	Substanz I *b*	
C.....	29·78	29·66	29·36
H	3·48	3·65	3·70
N.....	33·62	33·60	34·34

Die Körper enthalten auch etwas Asche: I *a* = 0·36%, I *b* = 0·31%; diese stammt vermutlich aus den Glasgefäßen, in welchen die wässerige Lösung des Nitromalonamids an-

dauernd gekocht wurde. Obige Zahlen beziehen sich auf aschefreie Substanz. Wie aus denselben zu ersehen ist, ist die Zusammensetzung der Probe I *a* durch das Fraktionieren mit 50prozentigem Alkohol kaum geändert worden. Das Atomverhältnis von $\frac{N}{C}$ berechnet sich aus den Daten der Analyse zu $\frac{1}{1 \cdot 035}$ und als einfachste Formel erhält man den obigen Ausdruck ($C_{6 \cdot 10} H_{9 \cdot 01} O_{5 \cdot 12} N_{5 \cdot 9}$). Obwohl dieselbe einen um $0 \cdot 73\%$ höheren Stickstoffgehalt erfordert als gefunden wurde, dürfte dem reinen Körper doch diese Zusammensetzung zukommen, da das Minus nur $2 \cdot 1\%$ der gesammten Stickstoffmenge beträgt. Dies rührt wohl von der Beimengung einer stickstoffarmen Substanz her, die zwar nicht durch Umkrystallisieren, wohl aber, wie die Beobachtungen bei dem Körper *B* II lehrten, durch Ausfällen mit Silbernitrat entfernt werden kann.

Wie bereits erwähnt, spaltet Kalilauge aus dem Körper Ammoniak ab. Der quantitative Verlauf dieser Spaltung wurde nach der wiederholt in Anwendung gekommenen Methode ermittelt Es wurde $^1/_2$ Molekül des als $C_6H_9O_5N_6$ berechneten Körpers mit 79 *(a)*, beziehungsweise mit $4^1/_2$ *(b)* Moleküle KOH in 66 *l* Wasser verseift. Die folgende Tabelle enthält die gefundenen Werte, die auf 6 Atome Stickstoff = 600 bezogen sind.

Tabelle XVII.

Destillationsdauer in Minuten	Abgespaltener Stickstoff, 1 Atom N = 100	
	a	*b*
6	416	275
12	426	301
18	428	319
24	430	334
30	431	347
42	—	364
50	435	—
60	—	381
80	442	—
115	448	—

Um die maximale, durch saure Verseifung abspaltbare Stickstoffmenge zu ermitteln, wurde $^1/_2$ Molekül des als $C_6H_9O_5N_6$ berechneten Körpers mit $^{50}/_2$ Molekülen H_2SO_4 durch 3 Stunden im Dampfstrom destilliert, hierauf mit Kali neutralisiert und neuerdings mit 79 Molekülen KOH destilliert. Hiebei gingen die in nachstehender Tabelle verzeichneten Mengen Ammoniak, wie oben berechnet, über.

Tabelle XVIII.

Dauer der Destillation mit Kali in Minuten	Abgespaltener Stickstoff 1 Atom N = 100
6	440
12	447
18	450
24	452
30	453·7
36	454·8

Aus diesen Verseifungsversuchen ist ersichtlich, daß der vorliegende Körper zum Teil sehr leicht als Ammoniak abspaltbaren Stickstoff enthält; selbst geringe Alkalimengen vermögen schon zwei Drittel des gesamten Stickstoffes abzuspalten; im ganzen werden aber sowohl bei dauernder Einwirkung größerer Alkalimengen, als auch bei der sauren Verseifung drei Viertel des Stickstoffes eliminiert. Die gleiche Menge trat auch bei einigen anderen, in den Tabellen nicht aufgenommenen Versuchsreihen aus, bei welchen die Spaltungsbedingungen etwas abgeändert waren. Da die beobachteten Abweichungen bei den einzelnen Bestimmungen sehr gering waren, dürfen wir es als sichergestellt betrachten, daß aus dem Körper *B* I drei Viertel seines Stickstoffes durch die Einwirkung von Alkalien und Säuren als Ammoniak abgespalten werden. Wir sind daher gezwungen, ihm mindestens die doppelte Formel $= C_{12}H_{18}O_{10}N_{12}$ beizulegen, was ja schon mit Rücksicht auf das Gesetz der paaren Atomzahlen — wenn wir in unserem Falle die Wasserstoffzahl als genügend sicher betrachten dürfen — nötig ist. Leider machte es der Umstand, daß die Verbindung in den gebräuchlichen

Lösungsmitteln sehr schwer löslich ist, unmöglich, das Molekulargewicht direkt zu bestimmen. Die nur in Betracht kommende Siedemethode würde im günstigsten Falle noch immer so kleine Erhöhungen geben, daß schon geringe Verunreinigungen mit einem Körper von niederem Molekulargewichte das Resultat ganz zweifelhaft machen würden.

Eine Abspaltung von Cyanwasserstoff konnte bei der Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure bei 100° nicht beobachtet werden; auch nicht in dem Falle, wo vor der Einwirkung der Säure der größte Teil des als Ammoniak eliminierbaren Stickstoffs durch Kali abgespalten worden war. Es war von Interesse, dies zu konstatieren, da aus dem im vorausgehenden beschriebenen Derivat *A* unter diesen Bedingungen mit Leichtigkeit Cyanwasserstoff abgespalten wird.

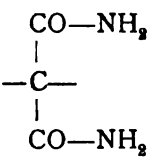
Um zu entscheiden, ob der als Ammoniak abspaltbare Stickstoff Amidogruppen entstamme, wurde das durch Einwirkung von Kali entstehende Spaltungsprodukt zu isolieren versucht. Zu dem Zwecke wurde ein Molekül ($C_6H_9O_5N_6$) des Körpers *BI* mit 4 Molekülen KOH in 10 *l* Wasser durch 12 Minuten im Dampfstrome erhitzt, nach welcher Zeit bereits die 4 Atomen Stickstoff entsprechende Menge Ammoniak nahezu vollständig übergegangen war, hierauf rasch gekühlt und in der Kälte stehen gelassen. Weder so, noch nach Sättigung mit CO_2 fand eine Ausscheidung statt. Es wurde nun die 2 Molekülen KOH entsprechende Menge normaler H_2SO_4 zugefügt und mit Silbernitrat in drei Fraktionen gefällt, von denen die zweite die Hauptfraktion war. Die Vorfraktion war schwach gelblich, die beiden anderen nahezu weiß. Das Salz zersetzte sich beim Erhitzen sehr rasch und mußte mit Vorsicht verbrannt werden. Die Elementaranalyse der im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Verbindung — lufttrocken verlor sie hiebei 1·57% an Gewicht — lieferte die folgenden Zahlen.

	Gefunden	Berechnet für $(C_6HO_9N_2Ag_4)_n$
C	10·78	10·64
H	0·17	0·15
N	4·54	4·15
Ag	63·40	63·81

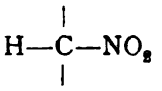
Aus den Analysendaten berechnen sich die Verhältnisse von $\frac{C}{N} = \frac{3 \cdot 00}{1 \cdot 08}$ und von $\frac{C}{Ag} = \frac{3 \cdot 00}{1 \cdot 97}$, demnach als einfachster Ausdruck die obige Formel.

Diesem Silbersalze würde die freie Säure $(C_6H_5O_9N_3)_n$ entsprechen. Der Vergleich der Bruttoformeln lehrt, daß sich diese von ihrer Muttersubstanz *B* I ableiten läßt, indem man in letzterer vier Amidogruppen durch vier Hydroxyle ersetzt. Da nun die Silberverbindung tatsächlich einer vierbasischen Säure entspricht, kann man mit einiger Wahrscheinlichkeit für das Derivat *B* I die Formel $[C_2HON_2(CONH_2)_4]_n$ aufstellen.

Dasselbe erweist sich somit als Abkömmling des Nitromalonamids, in dem das Kohlenstoff-Stickstoffskelett desselben anscheinend erhalten ist. Ja es ist auch einigermaßen wahrscheinlich, daß noch die Diamidstruktur:



fortbesteht. In Reaktion scheint nur die Gruppe



getreten zu sein, wobei jedoch im Gegensatze zur Bildung des Derivates *A* gleichzeitig mehrere Moleküle (mindestens zwei, sehr wahrscheinlich vier) unter Austritt von Sauerstoff und Wasser sich kondensiert haben. Über die weiteren Bindungsverhältnisse kann vorläufig noch nichts angegeben werden. Bei der schwierigen Beschaffung des Materials ist leider wenig Hoffnung, diese vermutlich komplizierten Verhältnisse aufzuklären. Es wäre hiebei von dem obigen Spaltungskörper $(C_5O_9N_2)_n$ auszugehen.

Substanz *B* II. Nach der vorgängigen Extraktion der Substanz *B* I mit kleinen Alkoholmengen (S. 114) wurden die

erhaltenen Rückstände mit größeren Mengen verdünnten siedenden Alhohols erschöpft, die beim Erkalten erhaltenen Krystallisationen vereinigt, in kochendem Wasser gelöst und zur Entfernung der wiederholt erwähnten Verunreinigung mit einer geringen Menge Silbernitrat ausgefällt. Nach dem Filtrieren scheiden sich hell zitronengelb gefärbte Krystalle (mikroskopische Drusen- und Keulenformen) ab, die nochmals aus siedendem Wasser umkrystallisiert und bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet wurden (Verlust 0·44%). Die Elementaranalyse ergab folgende auf aschefreie Substanz (0·68% Asche) berechnete Zahlen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_6H_{11}O_6N_6)_x$
C	27·77	27·36
H	4·17	4·21
N	32·28	31·99

Es ist hieraus ersichtlich, daß sich die Substanz *B* II in ihrer Zusammensetzung nur um ein Plus von einem Molekül Wasser von Substanz *B* I unterscheidet, bezogen auf die Formel $C_6H_9O_5N_6$. Sie ähnelt derselben auch sonst sehr in ihren Löslichkeitseigenschaften, ihrem Verhalten beim Erhitzen (schwächere Sublimatbildung als bei *B* I) und bei der Einwirkung von Alkalien und Säuren.

Die zur Verfügung stehenden Mengen reichten leider nicht mehr zu einem Abbauversuche aus; es konnte nur der quantitative Verlauf der Spaltung durch Alkalien und Säuren in derselben Weise wie bei Substanz *B* I ermittelt werden. Hiebei stellte sich heraus, daß nahezu sämtlicher Stickstoff als Ammoniak relativ leicht eliminierbar ist. Bildung von Cyanwasserstoff wurde bei der Zersetzung durch Schwefelsäure ebensowenig beobachtet wie bei dem Körper *B* I.

Die stark eingedampften Mutterlaugen von *B* I und *B* II lassen beim Stehen ein bräunlichgelbes, in Wasser sichtlich leichter lösliches Pulver ausfallen, welches sich dadurch deutlich von den beiden aus dem Derivate *B* isolierten Bestandteilen unterscheidet; die Mengen reichten jedoch zu weiteren Reinigungsversuchen nicht aus.

Andere Spaltungsderivate des Nitromalonamids.

In der Mutterlauge der Derivate *A* und *B* sind auch jene Produkte enthalten, die durch die verseifende Wirkung des Wassers auf das Nitromalonamid (siehe S. 63) gebildet werden. Es wurde zur Orientierung der folgende Versuch ausgeführt.

Wenn man das Filtrat von dem in Form des Kupfersalzes abgeschiedenen Derivate *A* mit Schwefelwasserstoff entkupfert, so erhält man sowohl beim Eindampfen auf dem Wasserbade als auch beim freiwilligen Verdunsten im Vakuum über Schwefelsäure und Kalk einen sirupösen, nicht krystallisierenden Rückstand, dessen Verarbeitung vorläufig nur durch Fraktionierung mit Silbernitrat gelang. Es konnte auf diese Weise eine Verbindung — wenn auch noch nicht in ganz reinem Zustande — isoliert werden, die durch partielle Verseifung und Kondensation aus dem Nitrokörper oder dem Derivate *A* gebildet worden sein dürfte. Andererseits wurde dadurch die Anwesenheit einer in größerer Menge vorhandenen Substanz mit deutlich reducierenden Eigenschaften aufgedeckt, zu deren Isolierung aber eine andere Methode ausfindig gemacht werden muß, da sich die erhaltene Silberverbindung in kurzer Zeit unter Silberabscheidung zersetzt.

Zur Fraktionierung wurde der oben erwähnte, im Vakuum erhaltene Rückstand in wenig Wasser gelöst und in sieben Fraktionen mit Silbernitrat gefällt. Die erste Fraktion war schwach rötlichgelb, die folgenden vier gelblichweiß gefärbt. Bei der Fällung der sechsten Fraktion fielen anfangs gelblichweiße Flocken aus, bald aber trat eine reichliche gelatinöse Fällung ein, die auch bei Lichtabschluß bald nachdunkelte. Die rasch abgesaugte Flüssigkeit ergab zwar auf Zusatz von Silbernitrat keine weitere Ausscheidung, doch erzeugte Alkohol eine der vorigen gleiche Fällung. Von der ersten Fraktion wurden die Silberbestimmungen ausgeführt. Die verwendeten Proben verloren, bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, 41·5% an Gewicht. Es enthielt.

	Fraktion			
	II	III	IV	V
Ag	49·14	50·84	50·31	47·47

Von den gemischten Fraktionen III und IV wurde auch eine Elementaranalyse der bei 100° getrockneten Substanz (Verlust 4·46%) durchgeführt. Es wurde:

	Gefunden	Berechnet für $(C_3H_2O_3N_2Ag)_n$
C	16·55	16·27
H	0·88	0·83
N	11·83	12·61
Ag	50·80	48·62

Die Substanz ist hienach noch nicht ganz rein. Aus den berechneten Atomverhältnissen ($C_{3·1}H_{2·0}N_{1·9}Ag_{1·07}O_{2·83}$) ist aber mit Sicherheit zu entnehmen, daß sich der fragliche Körper aus mehreren Molekülen des Nitromalonamids oder des Derivates *A* durch partielle Verseifung $\left(\frac{C}{N} = \frac{3·00}{1·84}\right)$ unter gleichzeitigem Austritte von Sauerstoff und Wasser gebildet haben müsse. Es liegen hier somit ähnliche Verhältnisse wie bei den Derivaten *B* I und *B* II vor. Eine weitere Bestätigung konnte durch die quantitative Verfolgung der Spaltungen, welche der Körper durch Alkalien und Säuren erleidet, beigebracht werden. In beiden Fällen wird nämlich genau die Hälfte des Stickstoffes und zwar ziemlich leicht als Ammoniak abgespalten.

Die aus dem Silbersalze durch Salzsäure dargestellte freie Verbindung ist in Wasser relativ schwer, in Aceton, Methyl-, Äthylalkohol sehr schwer, in Äther nicht löslich. Beim Erhitzen beginnt sie sich bei etwa 80° stark aufzublähen und zersetzt sich bei etwa 100° unter stärkerer Gasentwicklung. Sie erweist sich als sehr starke Säure, die aus Carbonaten Kohlensäure austreibt und durch mineralsaure Salze der Schwermetalle gefällt wird (Ag-, Hg-, Pb-Fällungen lichtgelb amorph). Die Salze der Alkalien sind in Wasser sehr leicht löslich; aus ihren Lösungen scheiden starke Säuren die freie Verbindung amorph aus. Beim Eindunsten ihrer wässerigen Lösung erhält man die Säure als gelbe, dextrinartige Masse. Es ist vorläufig

nicht gelungen, sie in krystallisiertem Zustande zu gewinnen.

Herrn Prof. K. B. Hofmann, in dessen Institute die vorliegende Arbeit durchgeführt wurde, möchte ich für die rege Förderung derselben schon an dieser Stelle meinen verbindlichen Dank aussprechen.

Über die Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf Butyronpinakon

von

cand. phil. **Karl Zumpfe.**

Aus dem chemischen Universitätslaboratorium des Hofrates Prof. Dr. Adolf Lieben an der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 29. Oktober 1903.)

Herr Hofrat Prof. Dr. A. Lieben forderte mich auf, die Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf Butyronpinakon zu untersuchen. Das Letztere stellte ich mir selbst folgendermaßen aus Butyron dar:

Dipropylketon, aus der chemischen Fabrik Kahlbaum in Berlin, wurde nach den Angaben von Kurtz, Analen, *161,* 215 mit Wasser unterschichtet und hierauf Natrium in kleinen Stücken eingetragen, bis der angenehme Geruch des Butyrons verschwand und in der öligen Schicht ein fester Körper sich ausschied. Das Einwirkungsprodukt wurde dann in Äther aufgenommen, mit K_2CO_3 getrocknet, der Äther abgedampft und der Rückstand destilliert. Der größere Teil des Produktes ging bei 150° über und ist der von Kurtz bereits untersuchte Pseudoheptylalkohol $C_3H_7CHOH.C_3H_7$. Dieser Alkohol konnte durch Oxydation glatt in Butyron zurückverwandelt und so der weiteren Verarbeitung zugeführt werden.

Der zweite bei 260° siedende Anteil, ist das ebenfalls schon bekannte und zur Ausführung meiner Versuche verwendete Butyronpinakon. Zur Reinigung wurde dasselbe nach der Destillation noch aus Alkohol umkrystallisiert, wobei es

sich in wunderschönen, kampherähnlichen Krystallen vom Schmelzpunkte 68° ausschied. Die Ausbeute von 200*g* Butyron betrug ungefähr 65*g*. Nur solches reines Ausgangsprodukt wurde bei meinen Arbeiten verwendet.

10*g* Pinakon wurden mit 20 *g* verdünnter 20prozentiger Schwefelsäure 4 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Da keine Veränderung eintrat, wurde die Substanz mit der Schwefelsäure im zugeschmolzenen Rohr zuerst 7 Stunden auf 150° und sodann, da noch etwas Pinakon unverändert geblieben war, weitere 5 Stunden auf 170 bis 180° erhitzt. Das feste Pinakon war in eine ölige Schicht übergegangen, die auf der Schwefelsäure schwamm, im Scheidetrichter davon getrennt und mit $CaCl_2$ getrocknet, destilliert wurde. Druck wurde beim Öffnen des Rohres nicht beobachtet. Dieser Vorgang wurde auch für den Versuch mit größeren Mengen beibehalten.

Das Einwirkungsprodukt, bei gewöhnlichem Drucke fraktioniert, begann überzugehen bei 200° und ergab eine Anzahl von Fraktionen bis 247°. Erst nach langwierigem Fraktionieren, zuletzt des niedrig siedenden Produktes über Natrium gelang es mir, zwei Körper analysenrein zu isolieren: 1. einen ungesättigten Kohlenwasserstoff von der Formel $C_{14}H_{26}$ (Fraktion 215 bis 218°) und 2. einen sauerstoffhältigen Körper von der Zusammensetzung des, analog den niederen Homologen, zu erwartenden Pinakolins $C_{14}H_{28}O$ (Fraktion 240 bis 245°), der sich aber, wie gezeigt werden wird, als ein Oxyd erwies. Die mittleren Fraktionen waren Gemische dieser beiden Körper.

Der Kohlenwasserstoff $C_{14}H_{26}$.

Der Kohlenwasserstoff $C_{14}H_{26}$ ist eine wasserhelle, ölige, schwach aromatisch riechende Flüssigkeit, welche unter gewöhnlichem Druck bei 216 bis 218° siedet, im Vakuum bei 13 *mm* Hg bei 98 bis 100°, leicht löslich in Alkohol und Äther, fast unlöslich in Wasser.

Die Elementaranalysen ergaben Resultate, bei denen der
Kohlenstoffgehalt zwischen 81·9 bis 85·3%, der Wasserstoff-
gehalt zwischen 12·1 bis 13·4% schwankte. Dies rührte von
Verunreinigungen durch Heptylalkohol her, der trotz Umkry-
stallisieren aus Alkohol sowohl in geringer Menge noch in dem

verwendeten Pinakon als auch in Spuren noch im Einwirkungsprodukte mit H_2SO_4 sich befand. Außerdem war die Trennung von dem Körper $C_{14}H_{28}O$ keine vollständige. Erst nach der Destillation über Na gelang es mir, den Kohlenwasserstoff analysenrein zu erhalten.

Die Ergebnisse der Verbrennung waren folgende:

0·1544 *g* Substanz lieferten 0·4874 *g* CO_2 und 0·1826 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{26}$
H	13·1	13·4
C	86·09	86·6

Molekulargewichtsbestimmung nach V. Meyer, Heizdampf Naphtylamin:

0·156 *g* Substanz ergaben bei $b = 74·4$, $t = 21·5°$, $V = 26·6\ cm^3$.

Daraus das Molekulargewicht:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{26}$
m	193·4	194

Bromierung.

Der Kohlenwasserstoff wurde hierauf in Schwefelkohlenstoff gelöst und unter guter Kühlung so lange Brom zugesetzt, bis die braune Färbung nicht mehr verschwand und HBr sich entwickelte. Die Addition war eine sehr lebhafte.

Nach Abdunstung des Schwefelkohlenstoffs blieben weiße schuppenförmige Krystalle zurück. Nachdem dieselben aus Äther umkrystallisiert worden sowie nach gehörigem Trocknen bestimmte ich den Schmelzpunkt zu 83°.

Bei der Brombestimmung erhielt ich folgendes Ergebnis:

0·129 *g* Substanz lieferten 0·1374 *g* AgBr.

Daraus Br in 100 Teilen.....45.27% gefunden,
berechnet für 2Br . .....45·19% ($C_{14}H_{26}Br_2$).

Der Kohlenwasserstoff addiert somit auf 1 Molekül 2 Br leicht, obwohl man 4 Br erwarten sollte. Dieser Umstand deutet darauf hin, daß im Kohlenwasserstoff ein Ring sich befindet.

Oxydation von $C_{14}H_{26}$.

Ich hatte früher schon wiederholt versucht, den Kohlenwasserstoff mit $KMnO_4$ zu oxydieren und zwar in alkalischer sowohl als auch in neutraler Lösung unter Eiskühlung zur etwaigen Bildung eines Glykols. Der Erfolg war jedoch ein negativer.

Ich versuchte daher die Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure und erhielt ein besseres Resultat, wenn ich auch hier ungefähr die Hälfte des verwendeten Körpers unverändert zurück bekam.

Zu 2 *g* Substanz wurde unter Erhitzen im Luftbade eine verdünnte Lösung von 3 *g* $K_2Cr_2O_7$ (auf 1 Molekül Substanz 1 Molekül $K_2Cr_2O_7$) und 5 *g* H_2SO_4 zutropfen gelassen. Nachdem sich das Gemisch beim Kochen verfärbt hatte, wurde die entstandene Säure sowohl als auch der unveränderte Kohlenwasserstoff mit Wasserdampf abdestilliert, im Destillate die Säure mit KOH neutralisiert, der Kohlenwasserstoff mit Äther extrahiert, die alkalische Lösung bis auf wenig Flüssigkeit eingedampft, die Säure durch Versetzen mit verdünnter H_2SO_4 frei gemacht und sodann mit Wasserdampf wieder abdestilliert. Aus dem sauren Destillate stellte ich durch Kochen mit Ag_2CO_3 das Silbersalz der Säure dar. Bei der ersten Silberbestimmung erhielt ich 57·3% Silber, also einen Wert, der zwischen den Werten der Propionsäure (59·6%) und der Buttersäure (55·3%) liegt.

Durch vorsichtige, mehrmalige fraktionierte Krystallisation im Vakuum gelang es mir, halbwegs stimmende Resultate zu erhalten. Das Silbersalz welches zuerst ausfiel und zwar 0·3392 *g* gab beim Glühen 0·1889 *g* Ag.

In 100 Teilen gefunden .....55·6 Teile,

» » berechnet.....55·3 » für Buttersäure.

Die letzte Fraktion ergab einen Silberwert, der zwischen den Werten der Propionsäure und Essigsäure stand. Es scheint sich somit auch Essigsäure zu bilden.

Die vorletzte Fraktion, nämlich:

0·1258 *g* gab beim Glühen 0·0762 *g* Ag, das ist:

In 100 Teilen gefunden.....60·5 Teile,
» » » berechnet .....59·6 » für $C_3H_6O_2$.

Die Übereinstimmung mit den berechneten Zahlen ist keine besonders günstige. Leider stand mir zu wenig Silbersalz zur Verfügung, um eine genügende Trennung vornehmen zu können. Die bisher gewonnenen Daten scheinen mir nicht genügend zu sein, um daraufhin eine Strukturformel mit einiger Sicherheit aufstellen zu können. Wasser, mit $C_{14}H_{26}$ durch 5 Stunden auf 180 bis 200° erhitzt, blieb ohne Einwirkung auf diesen Körper, ebenso auch 20prozentige Schwefelsäure bei derselben Temperatur.

Der Körper $C_{14}H_{28}O$.

Wichtiger als der Kohlenwasserstoff war mir der zweite Körper, den ich bei der Einwirkung von 20prozentiger Schwefelsäure auf Butyronpinakon neben dem Kohlenwasserstoff als geringeren Anteil (ungefähr ein Drittel der Gesamtausbeute) erhielt.

Er siedet unter gewöhnlichem Drucke zwischen 243 und 244°, im Vakuum bei 13 *mm* Hg zwischen 122 und 124°, ist eine gelbliche ölige Flüssigkeit von brenzlichem Geruche und bitterem Geschmacke. Ebenso wie beim Kohlenwasserstoff gelang es mir erst nach längerem Fraktionieren, teils bei gewöhnlichem Drucke, teils im Vakuum, den Körper analysenrein zu erhalten.

Die Ergebnisse der Verbrennung waren folgende:

0·1704 *g* Substanz gaben 0·4954 *g* CO_2 und 0·200 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{28}O$
C	79·2	79·2
H	13·04	13·2
O	7·76	7·6

Molekulargewichtsbestimmung nach V. Meyer, Heizdampf Naphtylamin:

0·1712 *g* Substanz ergaben bei $b = 740$, $t = 22·5°$, $V = 26·4$ *cm*³.

Daraus das Molekulargewicht:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{28}O$
m	219·4	212

Oxydation mit Chromsäuremischung.

Als ersten Versuch zum Nachweise der Struktur der Substanz ließ ich auf 5 *g* Substanz die berechnete Menge Chromsäuremischung einwirken und zwar auf 1 Molekül $C_{14}H_{28}O$ 1 Molekül $K_2Cr_2O_7$ und 5 H_2SO_4 in konzentrierter wässeriger Lösung. Das Gemenge wurde an dem Rückflußkühler im Wasserbade zuerst eine Stunde erhitzt, dann, als absolut keine Einwirkung erfolgte, 12 Stunden auf dem Drahtnetze gekocht. Die Einwirkung war jedoch geradezu gleich Null. Fast das ganze verwendete Produkt konnte mit den Wasserdämpfen unverändert abdestilliert werden und nur Spuren einer Fettsäure waren im Destillate gelöst, wie dessen saure Reaktion bewies. Das Destillat wurde daher mit Natriumcarbonat geschüttelt, das unveränderte, obenauf schwimmende Oxyd abgehoben, die Sodalösung eingedampft und die Säure sodann mit Phosphorsäure freigemacht, in Äther aufgenommen, der Äther abgedampft. Als Rückstand blieb nur ein ganz winziger Tropfen einer bräunlichen, stark nach Fettsäure riechenden sowie sauer reagierenden Flüssigkeit.

Oxydation mit $KMnO_4$.

Ich versuchte sodann, mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung eine Einwirkung zu erzielen und zwar auf 1 Molekül des Körpers 2 Moleküle $KMnO_4$. Nach zwölfstündigem Stehen unter öfterem Umschütteln erfolgte keine Reaktion. Erst nach sechsstündigem Kochen auf dem Wasserbade hatte sich etwas MnO_2 ab. Das überschüssige $KMnO_4$ wurde mit Sulfitlauge entfernt, der Braunstein abfiltriert, das

unveränderte Produkt mit Wasserdampf abdestilliert, der Rückstand eingedampft, die Säure frei gemacht und mit dem Wasser abdestilliert. Ich erhielt eine wässerige Lösung, die zwar sauer reagierte, aber doch nur Spuren von Säure enthielt, die ich infolgedessen nicht analysieren konnte. Fast die ganze Menge der verwendeten Substanz (7 *g*) erhielt ich unverändert zurück. Auch bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in saurer Lösung (H_2SO_4) erhielt ich trotz langem Einwirkenlassen keinen Erfolg. Die Säuremenge war immer so gering, daß das durch Kochen des sauren Destillates mit Ag_2CO_3 dargestellte rohe Silbersalz nicht einmal für eine Analyse, geschweige denn zur Reinigung und Trennung der einzelnen entstandenen Säuren genügend war.

Die Reduktion, die das $KMnO_4$ erlitt, und die geringe Säuremenge, die sich bildete, dürfte durch Verunreinigung des Körpers mit dem leichter oxydierbaren Kohlenwasserstoff entstanden sein.

Oximierung.

5 *g* des vermeintlichen Pinakolins, destilliert zwischen 240 und 244° (13 *mm* Hg 120 bis 124°) wurden in alkoholisch-wässeriger Lösung mit der berechneten Menge Hydroxylaminchlorhydrat und KOH versetzt.

Selbst nach langem, sogar monatelangem Stehen trat keine Einwirkung ein, auch dann nicht, als ich das Gemenge auf dem Wasserbade 6 Stunden hindurch erhitzte. Der Alkohol wurde dann abdestilliert, wobei sich das früher gelöst gewesene, unveränderte Ausgangsprodukt wieder ausschied. Das Gemenge wurde nun ausgeäthert, mit H_2O die ätherische Lösung gewaschen und mit $CaCl_2$ getrocknet, der Äther abdestilliert und der Rückstand im Vakuum fraktioniert. Ich erhielt die wie früher bei 13 *mm* Hg zwischen 120 und 124° siedende Fraktion zurück, also den unveränderten Körper; auch konnte durch keine Reaktion Stickstoff darin gefunden werden.

Die Darstellung eines Oxims des zu erwartenden Pinakolins ist mir somit nicht gelungen. Die Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl, die ich trotzdem mit dem zurückerhaltenen

Produkte unternahm, lieferte mir selbstverständlich auch kein Resultat.

Die Verbrennung des Einwirkungsproduktes ergab folgendes:

0·2396 *g* Substanz lieferten 0·696 *g* CO_2 und 0·2758 *g* H_2O.

Daraus in 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{28}O$
H	12·79	13·2
C	79·2	79·2

Der Körper war somit das unveränderte Ausgangsprodukt.

Versuch zur Darstellung eines Hydrazons.

2 *g* des vermeintlichen Pinakolins wurden mit Phenylhydrazin (der berechneten Menge) sowie mit verdünnter Essigsäure vermengt und 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nachdem sodann das überschüssige Phenylhydrazin mit sehr verdünnter Essigsäure entfernt worden, wurde die zurückgebliebene ölige Schicht in Äther aufgenommen, die ätherische Lösung getrocknet, der Äther abgedampft und destilliert. Das Produkt ging bei derselben Temperatur unzersetzt über wie das Ausgangsmaterial.

Versuch zur Darstellung einer Acetylverbindung.

Um auch auf Hydroxyl zu prüfen, versuchte ich die Darstellung eines Acetylderivates.

4 *g* des Körpers wurden mit der dreifachen Menge Essigsäureanhydrid und 1 *g* entwässertem Natriumacetat in einem Fraktionierkolben, dessen obere Öffnung zugeschmolzen und dessen Kühlrohr nach aufwärts gerichtet war, 10 Stunden im Ölbade gekocht. Das ganze Gemenge, das nicht erstarrte, wurde sodann in Wasser gegossen, wobei sich sofort das unveränderte Oxyd als ölige Schicht ausschied. Diese wurde hierauf mit Wasser gewaschen und wie gewöhnlich in Äther aufgenommen, mit $CaCl_2$ getrocknet und nach Entfernung des Äthers destilliert. Das Produkt ging über zwischen 240 und 244°.

Die Verbrennung lieferte folgendes Ergebnis:

0·2344 *g* Substanz gaben 0·671 *g* CO_2 und 0·2662 *g* H_2O.

Daraus in 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{28}O$
H	12·6	13·2
C	78·7	79·2

Trotz der nicht besonders genauen Übereinstimmung der Zahlen sah ich doch sofort, daß der verwendete Körper unverändert geblieben war.

Einwirkung von Zinkäthyl auf $C_{14}H_{28}O$.

Den letzten Versuch, eine Einwirkung auf den Körper zu erzielen, machte ich mit Zinkäthyl.

Zu diesem Behufe wurde ein Einschmelzrohr in den abwärts gewendeten Hals einer Glasglocke eingespannt, die Substanz in das Rohr eingefüllt und die Luft hierauf in dem Rohre sowie in der Glocke durch einen raschen Kohlensäurestrom verdrängt. Sodann füllte ich auf die Substanz die gleiche Menge Zinkäthyl; das Rohr wurde rasch zugeschmolzen und durch 6 Stunden im Wasserbade erhitzt. Beim Öffnen des Rohres war kein Druck und kein brennbares Gas zu bemerken. Das Zinkäthyl sowie die Substanz waren unverändert geblieben.

Das erstere wurde nun unter guter Kühlung mit Wasser zersetzt, das gebildete $Zn(OH)_2$ mit verdünnter HCl gelöst, die ober der Lösung schwimmende Schicht wieder in Äther aufgenommen, getrocknet und nach Entfernung des Äthers destilliert. Der Körper ging abermals bei derselben Temperatur über wie das Ausgangsprodukt, nämlich zwischen 240 und 244° bei gewöhnlichem Drucke. Ebenso war auch der Geruch unverändert geblieben.

Aus diesen negativen Resultaten bei allen Versuchen, die ich mit dem Körper $C_{14}H_{28}O$ anstellte, nämlich:

1. Der überaus schweren Oxydierbarkeit;

2. der Nichteinwirkung von Hydroxylamin;

3. daß es mir nicht gelang, ein Hydrazon dieses Körpers darzustellen;

4. aus dem Umstande, daß der vorliegende Körper $C_{14}H_{28}O$ mit Zinkäthyl nicht reagierte;

5. aus dem Mißlingen des Acetylierungsversuches,

muß man schließen, daß der vorliegende Körper $C_{14}H_{28}O$ nicht, wie zu erwarten stand, ein Pinakolin, noch überhaupt ein Keton oder Aldehyd, noch ein Alkohol, sondern ein Oxyd ist, entstanden durch den Austritt von einem Molekül Wasser, wie es ja auch auffällig ist, daß der Siedepunkt des Körpers (243°) so wenig von dem des zur Einwirkung verwendeten Pinakons (260°) verschieden ist.

Es lag nun die Frage vor, ob der als Oxyd erkannte Körper ein 1, 2-Oxyd oder etwa ein 1, 4- oder 1, 5-Oxyd ist.

Da 1, 2-Oxyde beim Erhitzen mit Wasser oder Säuren meist leicht wieder Wasser aufnehmen und in die entsprechenden Glykole übergehen, wurde auch das Oxyd mit Wasser behandelt. 2 *g* Substanz wurden im Einschmelzrohr mit der zehnfachen Menge Wasser zuerst 4 Stunden auf 170°, dann noch weitere 5 Stunden auf 210° erhitzt. Beim Öffnen des Rohres war kein Druck bemerkbar, die wie früher obenauf schwimmende Ölschicht wurde abgehoben, getrocknet und destilliert. Das Produkt ging unverändert über. Der Versuch wurde hierauf mit zehnprozentigem Alkohol wiederholt und die Substanz damit 4 Stunden auf 200 bis 215° erhitzt. Das Resultat war gleich negativ wie früher.

Es scheint deshalb der vorliegende Körper ein 1, 4- oder 1, 5-Oxyd zu sein, wenn es mir auch nicht gelang, denselben durch Oxydation mit $KMnO_4$ in ein Lakton überzuführen.

Leider ist es mir aus Mangel an Ausgangsmaterial nicht möglich gewesen, die Konstitution des Oxydes vollständig klarzulegen.

Zu bemerken habe ich noch, daß ich beim Erhitzen des Pinakons mit Bortrioxyd durch 5 Stunden im Ölbade auf 170 bis 180° genau dasselbe Gemenge von $C_{14}H_{26}$ und $C_{14}H_{28}O$

erhielt, wie bei der Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure.

Am Ende meiner Ausführungen angelangt, ist es mir eine angenehme Pflicht, Herrn Hofrat Prof. Dr. A. Lieben und Herrn Dr. C. Pomeranz für das Interesse und ihren Rat bei der Ausführung meiner Arbeit bestens zu danken.

Über einige Derivate des Diacetonalkamins

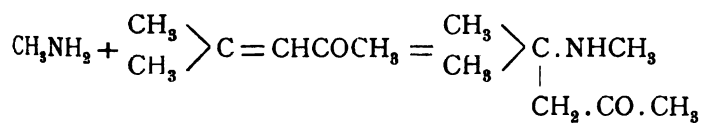
von

Moritz Kohn.

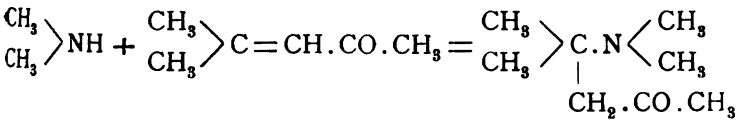
Aus dem chemischen Laboratorium des Hofrates Prof. Ad. Lieben an der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 5. November 1903.)

Vor kurzem habe ich in einer in Gemeinschaft mit Hochstetter[1] ausgeführten Arbeit berichtet, daß bei der Einwirkung von Methylamin und von Dimethylamin auf das Mesityloxyd Ketonbasen entstehen, die, wie aus ihrem in der genannten Abhandlung beschriebenen Verhalten hervorgeht, mit Wahrscheinlichkeit als Methyl-, beziehungsweise Dimethyldiacetonamin aufzufassen sind:



Methyldiacetonamin.

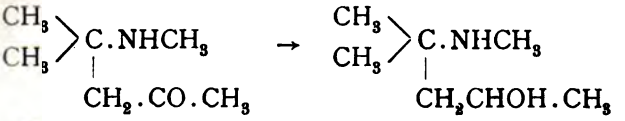


Dimethyldiacetonamin.

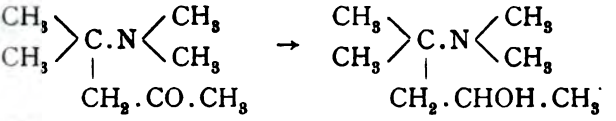
Durch die folgende Untersuchung glaube ich, einen Nachweis für diese Konstitution erbracht zu haben.

Es wurden zunächst die Ketonbasen zu den entsprechenden Alkoholbasen, dem Methyldiacetonalkamin und dem Dimethyldiacetonalkamin reduziert:

[1] Monatshefte für Chemie, 1903. Novemberheft.

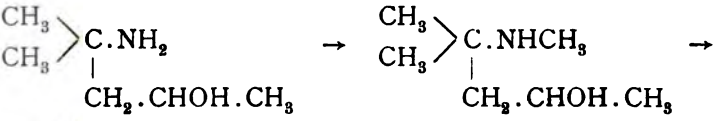


Methyldiacetonamin. Methyldiacetonalkamin.

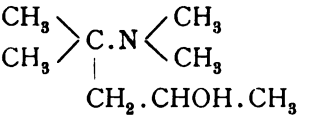


Dimethyldiacetonamin. Dimethyldiacetonalkamin.

Es ließ sich erwarten, daß, falls den beiden so erhaltenen Aminoalkoholen wirklich diese Struktur zukommt, dieselben sich auch durch Methylierung des von Heintz[1] durch Reduktion des Diacetonamins erhaltenen Diacetonalkamins darstellen lassen würden:

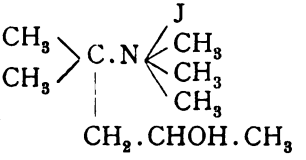


Diacetonalkamin. Methyldiacetonalkamin.



Dimethyldiacetonalkamin.

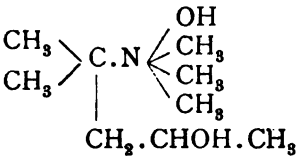
Meine Versuche haben zwar diese Erwartung nicht bestätigt; denn bei der Einwirkung von Jodmethyl auf das Diacetonalkamin bei gewöhnlicher Temperatur wurde neben einem Basengemenge, dessen Trennung mir bisher nicht gelang, das Jodmethylat



[1] Annalen, *183*, 290.

erhalten. Wohl aber konnte ich nachweisen, daß dasselbe Jodmethylat auch bei der Methylierung des aus Mesityloxyd und Methylamin erhaltenen Aminoalkohols sowie auch bei der Addition von Jodmethyl an den aus Dimethylamin und Mesityloxyd erhaltenen Aminoalkohol entsteht. Hieraus ergibt sich in unzweifelhafter Weise, daß der aus Mesityloxyd und Methylamin gewonnene Aminoalkohol als Methyldiacetonalkamin und somit die Base, durch deren Reduktion er resultierte, als Methyldiacetonamin, der aus Mesityloxyd und Dimethylamin gewonnene Aminoalkohol als Dimethyldiacetonalkamin und somit die Base, bei deren Reduktion er erhalten wurde, als Dimethyldiacetonamin betrachtet werden muß.

Das nach den genannten drei Methoden dargestellte Jodmethylat besaß völlig übereinstimmende Eigenschaften, unter denen namentlich die leichte Zersetzlichkeit, die seine Überführung in eine analysenreine Form erschwerte, hervorgehoben werden muß. Es hat sich weiterhin gezeigt, daß die zugehörige Ammoniumbase



ein schwer lösliches und daher leicht durch Umkrystallisieren zu reinigendes Golddoppelsalz sowie eine gut krystallisierte Pikrinsäureverbindung liefert. Auch diese beiden Salze, die aus jedem der drei Jodmethylate dargestellt wurden, erwiesen sich in Schmelzpunkt, Krystallform und allen anderen Eigenschaften vollständig identisch.

Darstellung des Methyldiacetonalkamins.

50 *g* Mesityloxyd wurden mit 50 *g* einer 33prozentigen Methylaminlösung (d. i. ungefähr die äquimolekulare Menge) zusammengebracht und bis zur eintretenden Erwärmung geschüttelt. Dann wurde noch ungefähr eine halbe Stunde stehen gelassen, hierauf mit verdünnter Salzsäure bei guter Kühlung angesäuert und allmählich die doppelte der berechneten Menge 4½prozentigen Natriumamalgams eingetragen. Die Flüssigkeit

wurde zeitweilig umgerührt und durch Zusatz von verdünnter Salzsäure stets sauer gehalten. Nach beendeter Reduktion wurde vom Quecksilber abgegossen, die filtrierte Lösung auf dem Wasserbade auf ein kleines Volum eingeengt, durch Zusatz von festem Kali die entstandene Base in Freiheit gesetzt und durch Einleiten von auf etwa 180° überhitztem Wasserdampf abgeblasen. Die Destillation wurde so lange fortgesetzt, bis die alkalische Reaktion der übergehenden Anteile verschwunden war. Das Destillat wurde mit verdünnter Salzsäure genau neutralisiert und sodann auf dem Wasserbade eingedampft, wobei ein rotbraunes sirupöses Chlorhydrat zurückblieb, das nach einigen Stunden krystallinisch erstarrte.

Dieses Chlorhydrat wurde mit starker Lauge zerlegt, die abgeschiedene Base mit Äther aufgenommen, die ätherische Lösung mit festem Kali getrocknet und die nach dem Verjagen des Äthers zurückgebliebene Rohbase unter gewöhnlichem Drucke destilliert. Die Gesamtmenge ging hiebei von 184 bis 186° (unkorr.) über. Die Analysen ergaben:

I. 0·1785 *g* Substanz lieferten bei der Verbrennung 0·2109 *g* Wasser und 0·4213 *g* Kohlensäure.

II. 0·1480 *g* lieferten, nach Dumas verbrannt, 14·6 cm^3 feuchten N bei 26° C. und 750 *mm* Barometerstand.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_7H_{17}NO$
	I.	II.	
C	64·43	—	64·02
H	13·12	—	13·08
N	—	10·80	10·70

Die Molekulargewichtsbestimmung nach Bleier-Kohn ergab:

0·0266 *g* Substanz bewirkten, im Toluoldampfe vergast, eine Druckerhöhung von 258 *mm* Paraffinöl (Konstante für Toluol = 1269). Daraus berechnetes Molekulargewicht:

		Berechnet für $C_7H_{17}NO$
m	130·8	131

Das Methyldiacetonalkamin bildet eine ammoniakalisch riechende, ölige Flüssigkeit. Der Siedepunkt der reinen Base liegt bei 184·5 bis 185·5° (unkorr.) bei 750 *mm*. Die mit verdünnter Salzsäure neutralisierte wässerige Lösung der Base lieferte, mit Platinchloridlösung versetzt, eine gelbliche krystallinische Fällung, die abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen und vakuumtrocken analysiert wurde.

I. 0·3752 *g* Chloroplatinat ließen beim Glühen 0·1088 *g* metallisches Platin.
II. 0·3760 *g* ließen 0·1086 *g* Platin.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $2(C_7H_{17}NOHCl)+PtCl_4$
	I.	II.	
Pt	29·00	28·90	28·99

Aus 50 *g* verarbeiteten Mesityloxyds wurden 48 *g* der destillierten reinen Base erhalten.

Darstellung des Dimethyldiacetonalkamins.

50 *g* Mesityloxyd wurden mit 70 *g* einer etwa 33 prozentigen Dimethylaminlösung (d. i. nahezu die äquimolekulare Menge) zusammengebracht, bis zur vollständigen Lösung des Mesityloxyds geschüttelt und dann noch ungefähr 5 Stunden stehen gelassen. Nun wurde mit verdünnter Salzsäure bei guter Kühlung angesäuert, das unangegriffene Mesityloxyd (ungefähr 20 *g*) abgehoben und sodann die doppelte der berechneten Menge $4^1/_2$prozentigen Natriumamalgams in kleinen Partien unter häufigem Umrühren eingetragen, indem gleichzeitig durch Zusatz von verdünnter Salzsäure dafür gesorgt wurde, daß die Reduktionsflüssigkeit stets sauer reagierte. Nachdem die Gesamtmenge des Amalgams aufgebracht war, wurde die Lösung auf dem Wasserbade konzentriert, Ätzkali im Überschusse hinzugefügt und hierauf die in Freiheit gesetzten Basen durch Einleiten von auf ungefähr 180° überhitztem Wasserdampf übergetrieben. Die mit verdünnter Salzsäure genau neutralisierten Destillate wurden auf dem Wasserbade

eingedampft, wobei ein krystallinisches, rotbraunes, aus Dimethylaminchlorhydrat und dem Chlorhydrat des entstandenen Aminoalkohols bestehendes Salzgemisch zurückblieb.

Durch Zusatz von starker Kalilauge wurden die Basen frei gemacht, ausgeäthert und die ätherische Lösung mittels festen Kalis getrocknet.

Nach dem Verjagen des Äthers destillierte die Hauptmenge von 186 bis 190° (unkorr.) als ammoniakalisch riechende, ziemlich leicht bewegliche Flüssigkeit. Die Analysen zeigen, daß der Aminoalkohol $C_8H_{19}NO$ vorliegt.

I. 0·2620 *g* Substanz lieferten bei der Verbrennung 0·3021 *g* Wasser und 0·6349 *g* Kohlensäure.

II. 0·2687 *g* Substanz lieferten, nach Dumas verbrannt, 23 cm^3 feuchten N bei 24° C. und 751 *mm* Barometerstand.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_8H_{19}NO$
	I.	II.	
C	66·09	—	66·11
H	12·81	—	13·22
N	—	9·44	9·67

Die Molekulargewichtsbestimmung nach Bleier-Kohn ergab:

0·0247 *g* bewirkten, im Toluoldampfe vergast, eine Druckerhöhung von 212·5 *mm* Paraffinöl (Konstante für Toluol = 1269). Daraus berechnetes Molekulargewicht:

		Berechnet für $C_8H_{19}NO$
m	147·5	145

Das Chloroplatinat des Aminoalkohols bildet ein orangerotes Krystallmehl, das bei Zusatz von Platinchlorid zu der mit Salzsäure neutralisierten wässerigen Lösung der Base ausfällt. Die abgesaugte und mit Wasser nachgewaschene Fällung erwies sich als analysenrein.

I. 0·3128 *g* vakuumtrockenes Chloroplatinat ließen beim Glühen 0·0872 *g* metallisches Platin.

II. 0·1901 *g* der vakuumtrockenen Substanz ließen 0·0531 *g* Platin.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $2(C_8H_{19}NO.HCl)+PtCl_4$
	I.	II.	
Pt	27·87	27·93	27·86

Die Ausbeute an Dimethyldiacetonalkamin ist gering. Von 50 *g* verarbeiteten Mesityloxyds waren ungefähr 20 *g* unverändert geblieben; aus den in Reaktion getretenen 30 *g* Mesityloxyd wurden nur ungefähr 10 *g* der destillierten Base erhalten.

Einwirkung von Jodmethyl auf das Diacetonalkamin.

Heintz[1] und später auch Kahan[2] stellten das Diacetonalkamin durch Reduktion des Diacetonamins in alkalischer Lösung dar. Mir gelang es, durch Reduktion in saurer Lösung günstige Ausbeuten zu erzielen.

100 *g* Diacetonaminoxalat wurden mit starker Kalilauge zerlegt, das abgeschiedene Diacetonamin ausgeäthert und die ätherische Lösung mit verdünnter Salzsäure ausgeschüttelt. Die salzsaure Lösung wurde mit ungefähr der doppelten der berechneten Menge $4^1/_2$ prozentigen Natriumamalgams reduziert. Durch fortwährenden Zusatz von verdünnter Salzsäure wurde auch hier während der Reduktion die Flüssigkeit bei saurer Reaktion erhalten.

Die auf dem Wasserbade eingeengte Lösung wurde mit Ätzkali im Überschusse versetzt und hierauf das abgeschiedene Diacetonalkamin in einem Strome auf ungefähr 170° überhitzten Wasserdampfes überdestilliert. Das mit verdünnter Salzsäure neutralisierte Destillat lieferte beim Abdampfen auf dem Wasserbade einen farblosen Sirup, der nach mehrstündigem Stehen über Schwefelsäure zu einer weißen Krystallmasse erstarrte. Das hieraus mit starker Kalilauge frei gemachte Diacetonalkamin wurde ausgeäthert, die ätherische Lösung mit festem Kali getrocknet und der nach dem Verjagen des

[1] Annalen, *183*, 290.
[2] Berl. Ber., *30*, 1318.

Äthers erhaltene Rückstand unter gewöhnlichem Drucke destilliert. Die Hauptfraktion ging von 174 bis 178° (unkorr.) über. Aus 100 *g* Diacetonaminoxalat wurden 42 *g* Diacetonalkamin erhalten.

12 *g* Diacetonalkamin wurden in 100 cm^3 Methylalkohol gelöst und mit 40 *g* Jodmethyl versetzt (die zwei Molekülen Jodmethyl entsprechende Menge beträgt 28 *g*). Das Gemisch, das sich bald bis etwa auf Blutwärme erwärmte, wurde in einer Stöpselflasche 24 Stunden stehen gelassen. Nach Ablauf dieser Zeit zeigte die Flüssigkeit neutrale Reaktion. Der Methylalkohol und das nicht in Reaktion getretene Jodmethyl wurden abdestilliert. Es zeigte sich, daß nahezu die Hälfte des ursprünglich zugesetzten Jodmethyls unverändert geblieben war. Der Destillationsrückstand, ein bräunlicher Sirup, wurde mit starker Kalilauge zerlegt, die abgeschiedenen Basen *(A)* ausgeäthert und deren ätherische Lösung mit festem Kali getrocknet. Bei Zugabe der Lauge fiel bereits eine weiße feste Substanz *(B)* aus, deren Menge beim Hinzufügen des Äthers sich erheblich vermehrte.

Untersuchung des Basengemenges *(A)*. Der nach dem Abdestillieren des Äthers resultierende Rückstand ging bei der Destillation der Hauptmenge nach von 181 bis 183° (unkorr.) über. Die Analysen dieser Fraktion ergaben:

I. 0·1782 *g* Substanz lieferten bei der Verbrennung 0·2085 *g* Wasser und 0·4112 *g* Kohlensäure.

II. 0·1881 *g* Substanz lieferten 0·2222 *g* Wasser und 0·4350 *g* Kohlensäure.

III. 0·1778 *g* Substanz lieferten 0·2127 *g* Wasser und 0·4123 *g* Kohlensäure.

IV. 0·1911 *g* Substanz lieferten, nach Dumas verbrannt, 18·8 cm^3 feuchten N bei 23° C. und 750 *mm* Barometerstand.

In 100 Teilen:

	Gefunden			
	I.	II.	III.	IV.
C	62·93	63·07	63·24	—
H	13·00	13·12	13·29	—
N	—	—	—	10·93

Und im Mittel ergibt sich aus diesen Zahlen:

	Gefunden im Mittel		Berechnet für $C_7H_{17}NO$
	I.	II.	
C	63·08	—	64·02
H	13·13	—	13·08
N	—	10·93	10·70

Die Molekulargewichtsbestimmung nach Bleier-Kohn ergab:

0·0230 *g* Substanz bewirkten, im Toluoldampfe vergast, eine Druckerhöhung von 227·5 *mm* Paraffinöl (Konstante für Toluol = 1269). Daraus berechnetes Molekulargewicht:

		Berechnet für $C_7H_{17}NO$
m	128·3	131

Das Chloroplatinat bildete eine rötlichgelbe krystallinische Fällung.

0·1653 *g* vakuumtrockenes Doppelsalz ließen beim Glühen 0·0478 *g* metallisches Platin.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $2(C_7H_{17}NO.HCl)+PtCl_4$
Pt	28·92	28·99

Die erhaltenen Analysenzahlen nähern sich somit ziemlich stark den für das Methyldiacetonalkamin berechneten, ohne indes darauf scharf zu stimmen.

Untersuchung von *B*. Die aus der alkalischen Lösung ausgefällte feste Substanz wurde über Asbest abgesaugt, mit Äther nachgewaschen und hierauf im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Eine weitere, noch größere Menge desselben Körpers wurde erhalten, indem der gesamte Rest der bei 181 bis 183° siedenden Fraktion mit der 2 Molekülen entsprechenden Menge Jodmethyl in derselben Weise behandelt wurde, wie dies eben für das reine Diacetonalkamin beschrieben wurde. Die hiebei erhaltene Substanz wurde auch im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet und mit dem zuerst gewonnenen

Anteile vereinigt. Sodann wurde ungefähr 2 Stunden lang ein Kohlensäurestrom über das Rohprodukt geleitet, um das demselben anhaftende Ätzkali in Carbonat zu verwandeln, wobei die Substanz durch das gebildete Wasser wiederum feucht wurde. Sie wurde daher durch mehrstündiges Verweilen im Vakuum über Schwefelsäure neuerdings getrocknet.

Durch Lösen in warmem Methylalkohol wurde das beigemengte Kaliumcarbonat entfernt und die filtrierte methylalkoholische Lösung so lange mit Äther versetzt, als noch eine Fällung erfolgte, die dann rasch abgesaugt und mit reinem Äther nachgewaschen wurde. Die so erhaltene Substanz ist stets mit Jodoform verunreinigt und Versuche, sie durch neuerliches Lösen in Methylalkohol und nachheriges Fällen mit Äther zu reinigen, scheiterten an ihrer leichten Zersetzlichkeit.

Die abgesaugten ätherischen Mutterlaugen zeigten stets eine gelbbraune Farbe und die auf dem Saugfilter befindliche, ursprünglich rein weiße Substanz verfärbte sich in wenigen Augenblicken an der Oberfläche gelb bis braun. Es wurde daher das Produkt, wie es bei der ersten Fällung mit Äther erhalten wurde, sogleich ins Vakuum über Schwefelsäure gestellt und, da seine Zersetzlichkeit eine weitere Reinigung unmöglich machte, auf die Analyse verzichtet. Die Unlöslichkeit des Körpers in starker Kalilauge ließ es wahrscheinlich erscheinen, daß das jodwasserstoffsaure Salz einer quaternären Ammoniumbase vorliegt. Bestätigt wurde dies durch die Analyse des Golddoppelsalzes und der Pikrinsäureverbindung, die beide leicht in analysenreiner Form erhalten werden konnten.

Zum Zwecke der Darstellung des Aurichlorates wurde die durch Filtration vom Jodoform befreite wässerige Lösung des Jodmethylates durch Schütteln mit überschüssigem Chlorsilber entjodet, das überschüssige Chlorsilber und das entstandene Jodsilber abfiltriert und das nunmehr erhaltene Filtrat mit Goldchloridlösung versetzt. Der hiebei ausgefallene, voluminöse, zitronengelbe Niederschlag wurde abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen und schließlich aus heißem Wasser umkrystallisiert, aus dem er beim Erkalten in glitzernden goldgelben Nädelchen ausfiel. Die Analyse ergab:

0·2619 *g* vakuumtrockenes Golddoppelsalz ließen beim Glühen 0·1035 *g* metallisches Gold.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_{22}NOCl+AuCl_3$
Au	39·52	39·50

Der Schmelzpunkt des Aurichlorates liegt zwischen 157 und 159° (unkorr.). In heißem Wasser schmilzt das Doppelsalz zu einem rotbraunen Öl, das beim Erkalten krystallinisch erstarrt.

Die Pikrinsäureverbindung wurde dargestellt, indem die filtrierte wässerige Lösung des Jodmethylates zunächst mit überschüssigem, frisch bereitetem Silberoxyd digeriert, hierauf das gebildete Jodsilber und das unveränderte Silberoxyd durch Filtration entfernt und die so erhaltene wässerige Lösung der Ammoniumbase mit einer wässerigen Pikrinsäurelösung bis zur sauren Reaktion versetzt wurde. Die Pikratlösung wurde dann auf dem Wasserbade eingedampft, der Abdampfrückstand durch Waschen mit Äther von der überschüssigen Pikrinsäure befreit und schließlich aus heißem Alkohol umkrystallisiert. Beim Erkalten fiel das Pikrat in gelben glänzenden Blättchen aus. Der Schmelzpunkt der vakuumtrockenen Substanz liegt zwischen 141 und 143° (unkorr.).

0·1767 *g* Substanz lieferten, nach Dumas verbrannt, 22·6 cm^3 feuchten N bei 23° C. und 748 *mm* Barometerstand.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_{24}N_4O_8$
N	14·18	14·46

Einwirkung von Jodmethyl auf das Methyldiacetonalkamin.

13 *g* des aus Mesityloxyd und Methylamin gewonnenen Amin noalkohols wurden mit 28 *g* Jodmethyl (d. i. ungefähr die zwei Molekülen entsprechende Menge) in methylalkoholischer Lösung bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion stehen gelassen. Aus dem nach dem Abdestillieren des Methylalkohols

und des unveränderten Jodmethyls erhaltenen gelbbraunen Sirup wurde das gebildete Jodmethylat durch Zusatz von starker Kalilauge abgeschieden und in derselben Weise weiter gereinigt, wie dies für das aus dem Diacetonalkamin erhaltene Produkt beschrieben wurde. Auch hier konnte konstatiert werden, daß die ätherischen Mutterlaugen gelbbraun gefärbt waren und die auf dem Saugfilter befindliche Substanz sich rasch verfärbte. Desgleichen war die im Vakuum getrocknete Substanz jodoformhältig.

Das aus dem Jodmethylat dargestellte Golddoppelsalz zeigte den Schmelzpunkt 158 bis 160°.

I. 0·2537 *g* vakuumtrockenes Aurichlorat ließen beim Glühen 0·1000 *g* metallisches Gold.
II. 0·2398 *g* ließen 0·0947 *g* Gold.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_9H_{22}NOCl+AuCl_3$
	I.	II.	
Au.....	39·42	39·49	39·50

Die Pikrinsäureverbindung der aus dem Jodmethylat gewonnenen Ammoniumbase zeigte den Schmelzpunkt 140 bis 142·5°.

0·1724 *g* vakuumtrockenes Pikrat lieferten, nach Dumas verbrannt, 22 cm^3 feuchten Stickstoff bei 17° C. und 745 *mm* Barometerstand.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_{24}N_4O_8$
N	14·52	14·46

Das Jodmethylat, das Aurichlorat und das Pikrat stimmen somit in ihren Eigenschaften mit den aus dem Diacetonalkamin erhaltenen Substanzen völlig überein.

Einwirkung von Jodmethyl auf das Dimethyldiacetonalkamin.

5 *g* des aus Mesityloxyd und Dimethylamin gewonnenen Aminoalkohols wurden mit etwas mehr als der äquimolekularen

Menge Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion stehen gelassen. Nach dem Abdunsten des Methylalkohols und des unveränderten Jodmethyls resultierte eine fast rein weiße Substanz, die zunächst wieder in Methylalkohol gelöst und dann aus der methylalkoholischen Lösung durch Ätherzusatz ausgefällt wurde. Die gelbbraune ätherische Mutterlauge wurde durch Absaugen entfernt, die Substanz mit Äther nachgewaschen und sogleich ins Vakuum über Schwefelsäure gestellt. Das so erhaltene Jodmethylat hatte sich zwar ebenso wie das aus dem Diacetonalkamin und das aus dem Methyldiacetonalkamin gewonnene Produkt an der Oberfläche gelbbraun verfärbt, war aber durch beigemengtes Jodoform nur spurenweise verunreinigt.

0·2624 *g* vakuumtrockene Substanz lieferten 0·2167 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_{22}NOJ$
J	44·62	44·18

Das aus diesem Jodmethylat erhaltene Golddoppelsalz schmolz zwischen 157 und 160°.

I. 0·2253 *g* vakuumtrockene Substanz lieferten bei der Verbrennung 0·0796 *g* Wasser und 0·1804 *g* Kohlensäure.
II. 0·2292 *g* Substanz ließen beim Glühen 0·0904 *g* metallisches Gold.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_9H_{22}NOCl+AuCl_3$
	I.	II.	
C	21·83	—	21·63
H	3·93	—	4·45
Au	—	39·44	39·50

Die Pikrinsäureverbindung der Ammoniumbase schmolz zwischen 142 und 144°. Ihre Analyse führte zu den folgenden Zahlen:

I. 0·1908 *g* der im Vakuum getrockneten Substanz lieferten bei der Verbrennung 0·1069 *g* Wasser und 0·3256 *g* Kohlensäure.

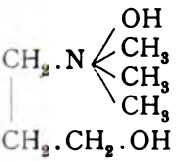
II. 0·1689 *g* lieferten, nach Dumas verbrannt, 21·8 *cm*³ feuchten N bei 25° C. und 749 *mm* Barometerstand.

In 100 Teilen:

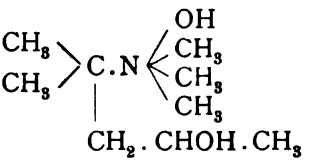
	Gefunden		Berechnet für $C_{15}H_{34}N_4O_8$
	I.	II.	
C.....	46·54	—	46·34
H.....	6·23	—	6·24
N.....	—	14·18	14·46

Das auf diesem Wege gewonnene Jodmethylat, die Pikrinsäureverbindung und das Aurichlorat erwiesen sich demnach völlig identisch mit den aus dem Diacetonalkamin und mit den aus dem Aminoalkohol $C_7H_{17}NO$ dargestellten Substanzen.

Die aus dem Diacetonalkamin bei vollständiger Methylierung entstehende Ammoniumbase kann als ein Homologes des von Partheil[1] untersuchten Homocholins aufgefaßt werden:



Homocholin.



Ammoniumbase aus dem Diacetonalkamin.

Ein anderes Homologes des Homocholins ist von mir, wie ich schon hier erwähnen will, bei der Einwirkung von Jodmethyl auf das mit dem Diacetonalkamin stellungsisomere β-Oxyisohexylamin[2] erhalten worden. Über die Eigenschaften dieser letzteren Ammoniumbase, die sich von der aus dem Diacetonalkamin gewonnenen Ammoniumbase in bemerkenswerter Weise unterscheidet, werde ich demnächst berichten.

[1] Annalen, *268*, 175.

[2] Monatshefte für Chemie, 1902, p. 756 bis 758.

Der synthetische Isopropylacetaldehyd und seine Kondensationsprodukte

von

M. Cihlar.

Aus dem chemischen Laboratorium des Hofrates Prof. Ad. Lieben an der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 5. November 1903.)

Schon vor einigen Jahren[1] hat Lieben über die wichtigsten Resultate der Forschung über die Kondensationsprodukte der Aldehyde einen zusammenhängenden Rückblick geliefert, theoretische Schlüsse gezogen und Vermutungen ausgesprochen, die, wie aus der zweiten Lieben'schen Abhandlung[2] ersichtlich ist, durch die späteren Arbeiten tatsächlich bestätigt wurden. Neben den Beweisen für die längst von Lieben und Zeisel erkannte Gesetzmäßigkeit bei der Bildung der ungesättigten Aldehyde fanden sich auch im Laufe der Zeit zahlreiche Fälle, die in den späteren Untersuchungen entschieden für die von Lieben als wahrscheinlich ausgesprochene Regel sprachen, wonach dem Isobutyraldehyd ähnlich konstituierte Aldehyde durch Kali in Ester, respektive in Säure und zugleich in (dem zuerst entstehenden Aldol entsprechende) Glykole übergeführt werden.

Die Kondensationsprodukte des Isovaleraldehyds, die von L. Kohn[3] und von Rosinger[4] näher untersucht worden sind, schienen jedoch dieser Regel nicht zu folgen; denn während nach Lieben zu erwarten gewesen wäre, daß aus Isovaler-

---

[1] Monatshefte für Chemie, XVII, 68 ff.
[2] Ebenda, 1901, 289.
[3] Ebenda, XVII, 126 ff.; XVIII, 203 ff.
[4] Ebenda, XXII, 545 ff.

aldehyd, der hauptsächlich aus Isopropylacetaldehyd besteht, bei der Kondensation mit Kali oder Pottasche Aldol und ein ungesättigter Aldehyd $C_{10}H_{18}O$ sich bilden, ergaben die Untersuchungen von L. Kohn und von Rosinger, daß außer diesen beiden Produkten noch ein Ester entsteht, der durch Kali in Isovaleriansäure und ein Glykol $C_{10}H_{22}O_2$ gespalten wird.

Wenn man nun erwägt, daß der Gärungsamylalkohol neben Isopropyläthol auch Methyläthyläthol (in kleinerer Menge) enthält, daß der durch Oxydation daraus bereitete Aldehyd daher aus einem Gemenge von Isopropylacetaldehyd mit kleineren Mengen Methyläthylacetaldehyd besteht, so bot sich der Gedanke dar, daß der ungesättigte Aldehyd $C_{10}H_{18}O$ der Anwesenheit des Isopropylacetaldehyds, der Ester sowie das daraus hervorgehende Glykol der Anwesenheit des Methyläthylacetaldehyds ihre Entstehung verdanken. Um diesen Gedanken experimentell zu prüfen, forderte mich Hofrat Lieben auf, reinen Isopropylacetaldehyd auf synthetischem Wege darzustellen und seine Kondensationsprodukte zu untersuchen, wobei sich ergeben sollte, ob die Kondensation in diesem Falle nur Aldol und ungesättigten Aldehyd $C_{10}H_{18}O$ oder ob sie eventuell auch Ester und Glykol liefern würde.

Erste Darstellung des Ausgangsmaterials.

Zur Reindarstellung des synthetischen Isovaleraldehyds (Isopropylacetaldehyds) benützte ich die trockene Destillation von isovaleriansaurem Calcium mit ameisensaurem Kalk. Da auch die käufliche Isovaleriansäure nur ein Endprodukt der Oxydation des Gärungsamylalkohols bildet, daher nicht rein ist, mußte sie auf synthetischem Wege dargestellt werden. Zu dem Zwecke wurde nach Angaben von Erlenmeyer und Hell[1] als Ausgangsmaterial Isobutyljodid gewählt, um durch Überführung in das entsprechende Cyanid nachfolgende Verseifung und Zersetzung des Kalisalzes zu der Isovaleriansäure (Isopropylessigsäure) zu gelangen.

450 *g* Isobutyljodid wurden in 200 *g* Alkohol gelöst, mit Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt und dann

[1] Annalen, *160*, 266; Schmiedt-Sachtleben, Annalen, *193*, 92.

wieder Alkohol zugegeben, bis die Lösung ganz klar wurde. Es resultierten im ganzen etwa 900 *g* der Lösung, die in Portionen zu je 25 *g* mit 7·5 *g* Cyankalium in zugeschmolzenen Röhren durch zirka 32 Stunden auf 100° erhitzt wurde. Die Überführung in das Cyanid geht mit sehr schlechter Ausbeute vor sich, weil neben der langsamen Zersetzung des Jodids auch die Isonitrilbildung störend wirkt, die nach dem widerlichen Geruche der tiefbraunen Flüssigkeit zu erkennen war. Die geöffneten Röhren wurden mit Alkohol ausgewaschen und die Flüssigkeit durch Filtration und mehrmaliges Nachwaschen vom gebildeten Jodkalium, eventuell vom unzersetzt gebliebenen Cyankalium getrennt. Die das Isobutylcyanid enthaltende Lösung wurde mit der entsprechenden Menge festen Kalis zirka 32 Stunden im Wasserbade unter Rückfluß erhitzt. Da sich noch immer Ammoniak entwickelte, wurde das Erhitzen durch weitere 4 Tage fortgesetzt, bis alles Cyanid verseift war. Das gebildete isovaleriansaure Kalium wurde mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, wobei sich eine braune ölige Schichte abscheidet. Obgleich ich sowohl die Flüssigkeit wie auch das ausgefällte Kaliumsulfat mehrmals ausgeäthert hatte, erhielt ich nur eine 65prozentige Ausbeute an unreiner Säure, aus der nach zweimaliger fraktionierter Destillation 105 *g* reiner, bei 176° konstant siedender Säure resultierten.

Die Säure (stark mit Wasser versetzt) wurde mit kohlensaurem Kalk neutralisiert und mit einem Überschusse von $CaCO_3$ einen Tag im Wasserbade am Rückflußkühler auf 80° erwärmt. Die noch immer stark nach Isovaleriansäure riechende wässerige Lösung des Salzes wurde heiß abfiltriert, der Rückstand mehrmals mit heißem Wasser gewaschen und zusammen mit ameisensaurem Kalk (äquimolekulare Menge mit Überschuß von 15%) im Wasserbade bei 70° abgedampft. Das Salz krystallisierte in schönen, sehr feinen Schuppen aus, die sich zuerst gummiartig als ein dünner Überzug an der Oberfläche der Lösung ausschieden. Die Mischung beider Salze wurde 2 Tage im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet, dann fein gepulvert in Portionen zu 10 *g* verteilt.

Die trockene Destillation wurde in kleinen Retorten ausgeführt und zwar so, daß in eine 25 bis 30 cm^3 fassende

Retorte 10 *g* des Salzgemenges eingetragen und mit freier Flamme langsam erhitzt wurden. Dabei ging zuerst immer Wasser über, auf welchem ein ziemlich dickes, dunkelkarmin gefärbtes Öl — der unreine Aldehyd — schwamm. Nach 20 Destillationen wurde das Öl vom Wasser abgehoben, gesammelt und über Nacht mit Natriumsulfat getrocknet. Es resultierten aus 203 *g* des Salzgemenges (125 *g* isovaleriansaures Calcium, entsprechend 105 *g* Säure + 78 *g* Formiat) 28 *g* des öligen Destillates, das sodann der fraktionierten Destillation unterworfen wurde. Bis 110° gingen ungefähr zwei Fünftel des Öls farblos über; die Fraktion 110 bis 130° ist schwach gelb gefärbt, während die höher siedenden Anteile (etwa ein Drittel des Ganzen) als dunkelbraune, fast schwarze Flüssigkeit übrig blieben, die für die Gewinnung des Isovaleraldehyds außer acht gelassen werden mußten. Aus den Fraktionen bis 130° wurde durch mehrmaliges Fraktionieren der reine Aldehyd gewonnen, der ganz konstant bei 92·5 überging. Da jedoch aus 105 *g* Isovaleriansäure nur 10·5 *g* Aldehyd resultierten, wurde mit der kleinen Menge nur der erste Versuch ausgeführt, um zu sehen, ob mit alkoholischem Kali eine Kondensation stattfindet und in welchem Sinne.

Erster Kondensationsversuch mit alkoholischem Kali.

In 9·1 *g* frisch destillierten Isovaleraldehyd (Isopropylacetaldehyd) wurde eine zwölfprozentige alkoholische Kalilösung langsam eintropfen gelassen, bis die Temperatur nicht mehr stieg. Sie stieg bis auf 50°. In Verwendung kamen 1·2 *g* Kali. Die Lösung wurde dickflüssiger und färbte sich gelb. Der Valeralgeruch verschwand vollständig. 2 Stunden wurde die Lösung stehen gelassen, nachher mit noch 0·5 *g* Kali versetzt und 6 Stunden im Wasserbade auf 80° erwärmt. Dann wurde der Alkohol abdestilliert, der Kaliniederschlag in Wasser gelöst und die Lösung mit Äther extrahiert. Nach Verjagen des Äthers wurde der gelbe, ziemlich dicke Rückstand im Vakuum sub 19 *mm* fraktioniert destilliert.

Es ging die größte Menge von 80 bis 100° über und zwar blieb die Temperatur einige Zeit konstant auf 86°. Von der

Fraktion von 100 bis 140° wurden einige Tropfen aufgefangen, während von 140 bis 160° nur ein einziger, dickflüssiger Tropfen überging. Im Verhältnisse zu der Ausbeute an ungesättigtem Aldehyd (Fraktion 80 bis 100°) — ich erhielt davon 2·9 *g* — konnte man beide anderen Fraktionen vernachlässigen.

Die Fraktion 80 bis 100° wurde noch einmal im Vakuum fraktioniert destilliert, wobei sie sub 18 *mm* ganz konstant bei 86° überging. Das Destillat wurde über Natriumsulfat über die Nacht getrocknet und verbrannt.

0·3227 *g* Substanz gaben 0·3177 *g* H_2O und 0·8971 *g* CO_2.

In 100 Teilen:

	Berechnet für ($C_{10}H_{18}O$)	Gefunden
H	11·68	11·00
C	77·92	75·79

Die Verbrennung ergab kein zufriedenstellendes Resultat, da der Körper $C_{10}H_{18}O$ äußerst leicht oxydabel und, wie von Kohn eingehend beschrieben, schwer zu reinigen ist. Ich versuchte nochmals, scharf mit geglühtem Chlorcalcium zu trocknen. Die Analyse ergab:

0·2417 *g* Substanz gaben 0·2476 *g* H_2O und 0·6954 *g* CO_2.

In 100 Teilen:

H .....11·37
C .....78·45.

Ich destillierte den Körper daher nochmals im Vakuum und verbrannte ihn unmittelbar nach der Destillation:

I. 0·2997 *g* Substanz gaben 0·3172 *g* Wasser und 0·8511 *g* CO_2.

II. 0·3014 *g* Substanz gaben 0·3121 *g* Wasser und 0·8534 *g* CO_2.

In 100 Teilen:

	I.	II.
H	11·72	11·46
C	77·42	77·45

Die Zahlen stimmen besser als man nach Kohn's Angaben[1] über die Schwierigkeit, den Körper rein zu erhalten, erwarten konnte und lassen keinen Zweifel, daß der von L. Kohn ausführlich untersuchte Aldehyd $C_{10}H_{18}O$ hier vorlag.

Es blieb noch übrig, zu untersuchen, ob die wenigen Tropfen, die ich bei der ersten Kondensation als Fraktion 100 bis 140°, respektive 140 bis 160° erhielt, möglicherweise den im Vakuum bei 140 bis 146° siedenden Ester darstellten, was nur durch Wiederholung der Kondensation mit größeren Mengen entschieden werden konnte. Zur Neudarstellung der Isopropylessigsäure ging ich auf Prof. Lieben's Rat diesmal von der Isopropylmalonsäure aus.

Zweite Darstellung des Ausgangsmaterials.

Die Isopropylmalonsäure[2] wurde eine Stunde lang am Rückflußkühler im Ölbade auf 160 bis 180° erhitzt, wobei sich CO_2 glatt abspaltete. Aus 660 *g* Isopropylmalonsäure erhielt ich 390 *g* Isovaleriansäure, die bei der ersten Destillation fast bis zum letzten Tropfen bei 176° überging. Das Kalksalz wurde diesmal nicht zusammen mit Calciumformiat abgedampft. Der Überschuß von kohlensaurem Kalk, der abfiltriert werden mußte, war von dem anhaftenden isovaleriansauren Calcium schwer durch Auswaschen zu trennen. Obwohl ich den Niederschlag mehrmals mit heißem Wasser ausgewaschen und dann noch durch 4 Tage in viel Wasser bei 30° stehen gelassen hatte, war die Ausbeute an Calciumsalz nicht quantitativ, während ich bei der ersten Bereitung des Kalksalzes beim Auswaschen des $CaCO_3$ keine Schwierigkeiten hatte und die Ausbeute an $(C_5H_9O_2)_2Ca$ quantitativ war. Die 440 *g* Kalksalz, bei 80° abgedampft und 3 Tage im Vakuum getrocknet, wurden in kleineren Portionen fein gepulvert und mit Calciumformiat innigst gemengt.

Die trockene Destillation wurde zur Vermeidung der Oxydation im Kohlensäurestrom ausgeführt. Diesmal versuchte ich durch Vermischen verschiedener Mengen beider Salze die

[1] Monatshefte für Chemie, XVII, 133 ff.

[2] Conrad, Bischof, Annalen, *204*, 151.

bestmögliche Ausbeute an Isopropylacetaldehyd zu erzielen. Es ergab sich, daß bei äquimolekularer Menge oder 25% Überschuß von ameisensaurem Kalk die Ausbeute an reinem Aldehyd um 20% schlechter war als bei gleichen Gewichtsmengen (entsprechend einem 80prozentigen Überschusse an ameisensaurem Kalk).

Die Retorten wurden zuerst ungefähr 4 Stunden im Luftbade, dann mit offener Flamme erhitzt. Nach 85 Destillationen erhielt ich im ganzen 147 *g* unreinen Aldehyd von fadem Geruche und öliger Konsistenz, aus dem im ganzen 54 *g* reinen Isopropylacetaldehyd resultierten, eine Menge, die allerdings nur 15% des theoretischen Äquivalents der Säure entspricht.

Zweite Kondensation mit alkoholischem Kali.

Diesmal wurde mehr Kali genommen, um, gemäß den diesbezüglichen Versuchen von Kohn[1] und Rosinger,[2] die Aldolbildung zu vermeiden.

In 15 *g* reinen, frisch destillierten Isovaleraldehyd wurden 3 *g* Kali in 12%iger alkoholischer Lösung auf einmal hineingegossen. Die Temperatur stieg bis 80°, wurde durch Kühlung nicht gehemmt und bleibt zuletzt einige Zeit bei 42° stehen. Die Lösung zeigte wieder den Farbenumschlag in Gelb und eine etwas dickere Konsistenz. Hernach wurde sie wieder mit 2 *g* alkoholischer Kalilösung versetzt und einen ganzen Tag auf 60° im Wasserbade erwärmt. Nach erfolgter Kondensation wurde der Alkohol abdestilliert, die Lösung mit Wasser gewaschen, mit Äther geschüttelt und der ätherische Auszug getrocknet. Nach Entfernung des Äthers blieb im Kolben eine dunkelgelbe, stark riechende Flüssigkeit zurück, die der fraktionierten Destillation im Vakuum unterworfen wurde.

Bei 16 *mm* gingen über bis 100° 3·9 *g* eines Produktes, das bei 85 bis 86° konstant siedete. Von 100 bis 160° ging gar nichts über; im Kolben blieb ein minimaler, sehr dickflüssiger, dunkelbrauner Rückstand zurück, der sich nicht weiter destillieren ließ.

---

[1] Monatshefte für Chemie, XVIII, 205.

[2] L. c., 546.

Die Fraktion bis 100° wurde noch einmal durch Destillation im Vakuum gereinigt, wobei sie sub 17 *mm* konstant bei 86° überging.

Ein Teil davon wurde verbrannt und erwies sich als ungesättigtes Aldehyd.

0·3392 *g* Substanz gaben 0·3535 *g* Wasser und 0·9664 *g* CO_2.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet
H	11·57	11·68
C	77·70	77·92

Der Kolbenrückstand (ungefähr 0·5 *g*) wurde mit alkoholischem Kali 2 Tage lang im Wasserbade auf 100° erhitzt, um zu sehen, ob sich vielleicht doch Glykol bilden werde. Doch nach Verjagen des Alkohols zeigte der Rückstand noch immer dieselbe Konsistenz und erwies sich abermals als undestillierbar.

Es blieb noch übrig, den Kondensationsversuch mit trockener Pottasche auszuführen und dadurch den bloß einseitigen Verlauf der Reaktion mit Sicherheit festzustellen.

Kondensation mit trockener Pottasche.

Die Kondensation mit Pottasche wurde nach der von Reychler[1] mitgeteilten Methode, modifiziert nach den Versuchen Rosinger's, ausgeführt.

25 *g* Valeral wurden mit 3 *g* trockener Pottasche 6 Stunden im Ölbade am Rückflußkühler gekocht. Dann wurde alles, was bis 170° (unter gewöhnlichem Druck) überging, abdestilliert. Die größte Menge (ungefähr 22 *g*) erwies sich dabei als noch unveränderter Aldehyd. Die Prozedur wurde durch 6 Tage wiederholt, doch nach mehr als 30stündigem Erhitzen im Ölbade ging noch immer eine beträchtliche Menge (9 *g*) unterhalb 170° über.

Alle Rückstände der Destillationen bis 170° wurden vereinigt, mit Äther geschüttelt, mit Wasser gewaschen und nach Verjagen des Äthers die getrocknete Substanz im Vakuum

[1] Ber. 1896, Ref. 1152; Bull. soc. chim. (3), *15*, 971.

(16 *mm*) fraktioniert destilliert. Fast alles ging bis 100° (bei 84 bis 85° konstant) über. Im Kolben blieben einige Tropfen eines roten dicken Rückstandes, der keinen Estergeruch zeigte und sich nicht destillieren ließ. Aus 16 *g* Valeral erhielt ich 5·2 *g* ungesättigten Aldehyd.

Mit dem Vorstehenden glaube ich den Beweis geliefert zu haben, daß die beobachtete Abweichung von der Regel Lieben's bei der Kondensation des Valerals tatsächlich mit der Natur des bisher angewendeten Ausgangsmaterials, respektive mit dessen Unreinheit in Zusammenhang steht. Der im durch Oxydation von Gärungsamylalkohol bereiteten Aldehyd enthaltene Isopropylaldehyd liefert durch Kondensation den ungesättigten Aldehyd $C_{10}H_{18}O$, dagegen liefert der gleichfalls im Rohaldehyd enthaltene Methyläthylacetaldehyd (sei es für sich, sei es durch Kondensation mit Isopropylacetaldehyd) voraussetzlich den Ester $C_{15}H_{30}O_3$. Im Anschlusse daran wäre die von Rosinger[1] aufgestellte Formel des Esters und des ihm entsprechenden Glykols zu modifizieren. Dem ungesättigten Aldehyd $C_{10}H_{18}O$, wofern er ausschließlich aus Isopropylacetaldehyd hervorgeht, wie es in der vorstehenden Bereitung der Fall ist, muß die Formel

$$(CH_3)_2-CH-CH_2-CH=\underset{\displaystyle CHO}{\overset{\displaystyle |}{C}}-CH-(CH_3)_2$$

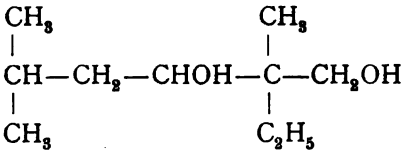
beigelegt werden, α-Isopropyl-β-isobutyl-acroleïn.

Das zweite Kondensationsprodukt, der Ester, wäre als Verbindung von Isopropylessigsäure oder von Methyläthylessigsäure mit einem Glykol aufzufassen, dem eine der folgenden beiden Formeln zukäme:

$$\begin{array}{ll} CH_3 & CH_3 \\ | & | \\ CH-CHOH- & C-CH_2OH \\ | & | \\ C_2H_5 & C_2H_5 \end{array}$$

[1] Monatshefte für Chemie, XXII, 557.

oder



In dieser Beziehung sind allerdings noch Versuche über die Kondensation von Methyläthylacetaldehyd erforderlich.

Da mein Ausgangsmaterial, der synthetische Isopropylacetaldehyd, bisher überhaupt noch nicht rein dargestellt worden ist, habe ich mit der mir übriggebliebenen Menge noch das Oxim dargestellt.

Mit 5 *g* Isovaleraldehyd wurde die Oximierung ausgeführt. Das Oxim bildet sich glatt und siedet bei 161·3° (Barometer 759 *mm*). Das Nitril, welches ich aus dem Oxim mit Essigsäureanhydrid erhielt, zeigte keinen konstanten Siedepunkt. Die größte Menge ging bei 129·2 bis 130° über (Barometer 743 *mm*).

Ich kann diese Mitteilung nicht schließen, ohne meinem hochverehrten Lehrer Hofrat Dr. Adolf Lieben meinen Dank auszusprechen für das rege Interesse, mit dem er meiner Arbeit folgte, sowie den freundlichen Rat, mit welchem er mir an die Hand ging.

Auch Dr. C. Pomeranz bin ich für seine Unterstützung und Ratschläge, die er mir bei der Arbeit zuteil werden ließ, zum innigsten Dank verpflichtet.

Über substituierte Rhodaninsäuren und deren Aldehydkondensationsprodukte

(II. Mitteilung)

von

Rudolf Andreasch und Dr. **Arthur Zipser.**

(Vorgelegt in der Sitzung am 3. Dezember 1903.)

Wir haben vor einiger Zeit [1] mitgeteilt, daß sich Senföle mit Thioglykolsäure zu am Stickstoff substituierten Rhodaninsäuren verbinden; in dieser Art wurde ν-Phenyl- und ν-Allylrhodaninsäure dargestellt.

Ein Körper von der Zusammensetzung der ν-Phenylrhodaninsäure wurde auch bereits von v. Braun [2] aus phenyldithiokarbaminsaurem Ammonium durch Einwirkung von Bromessigsäureäthylester erhalten. Wir haben uns diese Verbindung ebenfalls nach der Methode von v. Braun dargestellt, nur mit dem Unterschiede, daß wir den Bromessigester durch Chloressigester ersetzten. Beide Verbindungen erwiesen sich in allen Punkten identisch.

Zur Darstellung der Phenylrhodaninsäure wurde das fein geriebene phenyldithiokarbaminsaure Ammonium in Alkohol suspendiert und mit der berechneten Menge von Chloressigsäureäthylester versetzt; dabei tritt Erwärmung ein. Durch Erhitzen am Wasserbade wird die Reaktion zu Ende geführt, das Reaktionsgemisch dann mit Wasser versetzt zur Lösung des gebildeten Salmiaks und der abgeschiedene Krystallkuchen nach dem Trocknen aus heißem Alkohol oder siedendem Aceton umkrystallisiert.

---

[1] Monatshefte für Chemie, *24*, 499 bis 518.

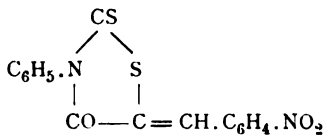
[2] Berichte der Deutschen chem. Gesellsch., *35*, 3387.

Es braucht wohl nicht hervorgehoben werden, daß diese v. Braun'sche Methode zur Beschaffung größerer Mengen von Phenylrhodaninsäure wegen ihrer raschen Ausführbarkeit und Billigkeit den Vorzug vor der von uns angegebenen verdient.

Von den l. c. beschriebenen Rhodaninsäuren wurden noch folgende Aldehydkondensationsprodukte dargestellt, wobei bemerkt werden soll, daß zur Kondensation in eisessigsaurer Lösung der Zusatz von essigsaurem Natron überflüssig erscheint; wir haben bei Weglassung dieser Substanz keine schlechteren Ausbeuten erzielt als mit derselben.

Es wurde also stets der Aldehyd und die betreffende Rhodaninsäure in äquimolekularem Verhältnisse mit Eisessig übergossen und einige Zeit (meist genügt eine halbe Stunde) am Rückflußkühler erhitzt. Das Kondensationsprodukt krystallisiert häufig schon während des Erhitzens oder beim Erkalten des Gemisches aus oder wird durch Zusatz von Wasser zur Abscheidung gebracht. Die Reinigung geschieht durch Umkrystallisieren aus siedendem Alkohol oder Aceton.

β-*m*-Nitrobenzyliden-ν-Phenylrhodaninsäure [1].



Der Körper scheidet sich nach kurzem Erhitzen von Phenylrhodaninsäure mit *m*-Nitrobenzaldehyd in Eisessig als schweres Krystallpulver ab. Die mit Alkohol gewaschenen Krystalle zeigen unter dem Mikroskope gezähnte, unregelmäßige Platten von hochgelber Farbe; nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man kleine Schuppen von der Farbe des neutralen Kaliumchromates und schwach blauer Oberflächenfarbe. Der Körper löst sich in heißem Alkohol und Äther, schwer in Eisessig, ziemlich leicht in Aceton; der Schmelzpunkt liegt bei 240° (unkorrigiert).

[1] Bezüglich der Bezeichnungsweise wird auf das in der ersten Mitteilung Angeführte (l. c., p. 500) verwiesen.

Analyse:

I. 0·2038 *g* der bei 100° getrockneten Verbindung gaben 0·4188 *g* CO_2 und 0·0567 *g* H_2O, entsprechend 0·1142 *g* C und 0·006339 *g* H.

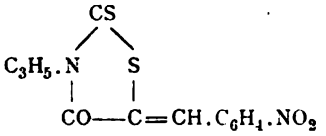
II. 0·2106 *g* Substanz gaben 16 *cm*³ trockenen Stickstoff bei 21° C. und 718 *mm* Druck, entsprechend 0·017556 *g* N.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{16}H_{10}O_3N_2S_2$	Gefunden I.	Gefunden II.
C.....	56·09	56·04	—
H.....	2·94	3·11	—
N.....	8·20	—	8·33

Der Schwefel wurde hier wie bei den folgenden Kondensationsprodukten nur qualitativ nachgewiesen.

β-*m*-Nitrobenzyliden-ν-Allylrhodaninsäure.



Dieser Körper wurde noch nach dem früher angegebenen Kondensationsverfahren mittels Natronlauge in mäßiger Ausbeute gewonnen; er bildete ein hochgelbes, krystallinisches unter dem Mikroskope aus wetzsteinförmigen, zu Garben vereinigten Platten bestehendes Pulver, das in Aceton, Äther und Eisessig ziemlich leicht, verhältnismäßig schwer in Alkohol löslich war und einen Schmelzpunkt von 145° C. aufwies.

Analyse:

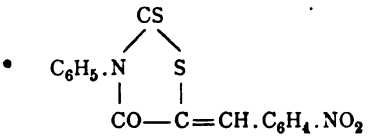
I. 0·1324 *g* Substanz gaben 0·2469 *g* CO_2 und 0·041 *g* H_2O, entsprechend 0·06733 *g* C und 0·00458 *g* H.

II. 0·1538 *g* Substanz gaben 13 *cm*³ trockenen N bei 20° C. und 715·3 *mm* Druck, entsprechend 0·01426 *g* N.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{13}H_{10}O_3N_2S_2$	Gefunden I.	Gefunden II.
C.....	50·63	50·85	—
H.....	3·29	3·46	—
N.....	9·16	—	9·27

β-*p*-Nitrobenzyliden-ν-Phenylrhodaninsäure.



Die Kondensation erfolgt schon nach wenigen Minuten langem Kochen und kann durch viertelstündiges Erhitzen im Paraffinbade (wegen des starken Stoßens) zu Ende geführt werden. Man erhält nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol feine hochgelbe Nädelchen, die sich in Aceton in der Kälte sehr wenig, in der Wärme etwas leichter lösen, auch von heißem Alkohol nur wenig aufgenommen werden und sich bei 240° C. zu schwärzen beginnen, ohne einen eigentlichen Schmelzpunkt zu zeigen. Die Ausbeute betrug hier nur 60% der Theorie.

Analyse:

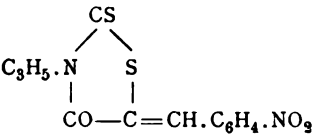
I. 0·2007 *g* Substanz gaben 0·4126 *g* CO_2 und 0·057 *g* H_2O, entsprechend 0·11252 *g* C und 0·006373 *g* H.

II. 0·216 *g* Substanz gaben 16·2 cm^3 trockenen N bei 19° C. und 717·1 *mm* Druck, entsprechend 0·0179 *g* N.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{16}H_{10}O_3N_2S_2$	Gefunden I.	Gefunden II.
C.....	56·09	56·06	—
H.....	2·94	3·17	—
N.....	8·20	—	8·28

β-*p*-Nitrobenzyliden-ν-Allylrhodaninsäure.



Die Eisessiglösung der Komponenten erstarrt beim Erhitzen zu einem festen Krystallkuchen, der, mit etwas Alkohol ausgekocht, das Kondensationsprodukt in analysenreinem Zustande hinterläßt. Es bildet dem Helianthin ähnliche, goldgelbe

chuppen, die sich in heißem Aceton und Eisessig lösen, chwer dagegen in Alkohol, am schwersten in Äther löslich nd. Die Verbindung, welche in einer Ausbeute von mehr als 0% der Theorie erhalten wird, schmilzt bei 153° C.

Analyse:

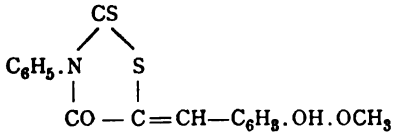
I. 0·2084 *g* Substanz gaben 0·3882 *g* CO_2 und 0·0635 *g* H_2O, entsprechend 0·10585 *g* C und 0·0071 *g* H.

II. 0·1979 *g* Substanz gaben 16·8 *cm*³ trockenen N bei 21° C. und 715 *mm* Druck, entsprechend 0·01836 *g* N.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{13}H_{10}O_3N_2S_2$	Gefunden I.	Gefunden II.
C.....	50·93	50·79	—
H	3·29	3·40	—
N.....	9·16	—	9·27

3-*p*-Oxy-*m*-Methoxylbenzyliden-ν-Phenylrhodaninsäure.



Diese aus Phenylrhodaninsäure und Vanillin erhaltene Verbindung bildet äußerst feine, hochgelbe Nadeln, welche zu einem zusammenhängenden Krystallfilz eintrocken; dieselben lösen sich in den genannten Lösungsmitteln besonders in der Wärme und schmelzen glatt bei 193° C.

Analyse:

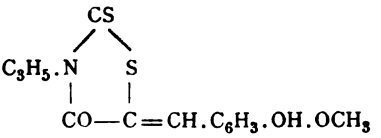
I. 0·2342 *g* Substanz gaben 0·510 *g* CO_2 und 0·0822 *g* H_2O, entsprechend 0·1391 *g* C und 0·0012 *g* H.

II. 0·2574 *g* Substanz gaben 9·8 *cm*³ trockenen N bei 20° C. und 724·8 *mm* Druck, entsprechend 0·01089 *g* N.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{17}H_{13}O_3NS_2$	Gefunden I.	Gefunden II.
C.....	59·43	59·38	—
H.....	3·83	3·92	—
N	4·08	—	4·23

β-*p*-Oxy-*m*-Methoxylbenzyliden-ν-Allylrhodaninsäure.



Krystallisiert aus Alkohol in kugeligen Drusen feiner orangegelber Nadeln, die sich ziemlich leicht in Aceton, Äther und Eisessig, schwer in Alkohol lösen und glatt bei 146° schmelzen.

Analyse:

I. 0·2123 *g* Substanz gaben 0·4246 *g* CO_2 und 0·0846 *g* H_2O, entsprechend 0·1158 *g* C und 0·0095 *g* H.

II. 0·2918 *g* Substanz gaben 12·6 *cm*³ trockenen N bei 21° C. und 715·8 *mm* Druck, entsprechend 0·0138 *g* N.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{14}H_{13}O_3NS_2$	Gefunden I.	Gefunden II.
C.....	54·67	54·54	—
H.....	4·26	4·45	—
N	4·57	—	4·72

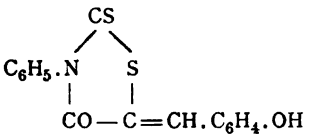
Um auch von einem der Kondensationsprodukte die Molekulargröße festzustellen, wurde die Molekulargewichtsbestimmung nach der kryoskopischen Methode bei dieser Verbindung ausgeführt.

0·141 *g* Substanz brachten beim Auflösen in 26·234 *g* Eisessig eine Gefrierpunktserniedrigung von 0·068° C. hervor.

Für die Formel $C_{14}H_{13}O_3NS_2$:

	Berechnet	Gefunden
Molekulargewicht.....	304·97	308·26

β-*o*-Oxybenzylidenphenylrhodaninsäure.



Das Kondensationsprodukt von Phenylrhodaninsäure mit Salizylaldehyd, dessen Darstellung früher (l. c. p. 509) Schwierigkeiten bereitete, wird am besten beim Erhitzen der Eisessiglösung beider Komponenten ohne Zusatz von Natriumacetat erhalten. Bei Zusatz von wasserfreiem Natriumacetat wurde meist ein farbloser Körper erhalten, der offenbar das Acetylierungsprodukt der Verbindung darstellt.

Die aus Alkohol umkrystallisierte Verbindung bildet chromgelbe Nadeln, welche leicht von Alkohol, Aceton und Eisessig in der Wärme, schwer dagegen von Äther aufgenommen werden. Der Schmelzpunkt liegt bei 172° C.

Alkalien lösen die Verbindung mit prächtig roter Farbe, auf Zusatz von Säure wird die Verbindung wieder unverändert gefällt. Der Farbenumschlag in Gelb ist dabei auffallend scharf, so daß man die Substanz als Indikator verwenden könnte. Wolle und Seide werden von der Verbindung lebhaft gelb gefärbt; die Färbung ist ziemlich licht- und seifenecht.

Analyse:

I. 0·2076 *g* Substanz gaben 0·4665 *g* CO_2 und 0·0675 *g* H_2O, entsprechend 0·1272 *g* C und 0·0075 *g* H.

II. 0·2508 *g* Substanz gaben 10·6 *cm*³ trockenen N bei 22° C. und 720·1 *mm* Druck, entsprechend 0·01163 *g* N.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{16}H_{11}O_2NS_2$	Gefunden I.	Gefunden II.
C.....	61·29	61·27	—
H.....	3·54	3·63	—
N	4·48	—	4·63

Das oben erwähnte Acetylierungsprodukt bildet nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol feine weiße Nadeln vom Schmelz-

punkte 202° C. Die Analyse ergab für eine Acetyloxybenzylidenphenylrhodaninsäure stimmende Werte (gefunden 60·67% C, 3·78% H, berechnet für $C_{18}H_{13}O_3NS_2$ 60·80% C und 3·69% H).

Der Körper wurde nicht weiter untersucht.

Wir haben in der ersten Mitteilung eines Körpers erwähnt, der beim Kochen der Phenylrhodaninsäure mit Alkalien oder Barytwasser entsteht und in kleinen Mengen mit den Wasserdämpfen übergeht. In größerer Menge erhält man den Körper am besten durch kurzes Kochen der Phenylrhodaninsäure mit Natronlauge, Ansäuern der abgekühlten Flüssigkeit mit Salzsäure, wobei starke Entwicklung von Schwefelwasserstoff eintritt, und Umkrystallisieren der ausgeschiedenen Krystallmasse aus siedendem Alkohol. Der Körper schmilzt, wie schon angegeben, bei 151° C., bildet große farblose Blätter, schwärzt beim Erwärmen alkalische Bleilösung, löst sich in starker Lauge auf und wird durch Säure daraus wieder gefällt. Die Analyse wies aus, daß symmetrischer Diphenylthioharnstoff vorlag.

Analyse:

0·202 *g* Substanz gaben 0·5056 *g* CO_2 und 0·097 *g* H_2O, entsprechend 0·13787 *g* C und 0·0108 *g* H.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{13}H_{12}N_2S$	Gefunden
C.....	68·42	68·25
H	5·26	5·36

In der Flüssigkeit, aus welcher der Körper ausgefällt wurde, lassen sich reichliche Mengen von Thioglykolsäure durch die bekannte Eisenreaktion nachweisen, so daß der Zerfall der Phenylrhodaninsäure unter dem hydrolysierenden Einfluß der Basen durch die Gleichung:

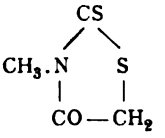
$$2\,C_9H_7ONS_2 + 4\,H_2O = 2\,C_2H_4SO_2 + SH_2 + CO_2 + CS(NHC_6H_5)_2$$

wiedergegeben werden kann; möglicherweise erfolgt zunächst eine Spaltung in Thioglykolsäure und Phenylsenföl, von dem

ein Teil in Kohlendioxyd, Schwefelwasserstoff und Anilin zerfällt, welches mit einem zweiten Molekül Senföl zu dem symmetrischen Diphenylthioharnstoff zusammentritt.

Auch die Allylrhodaninsäure wird durch Basen in Kohlendioxyd, Schwefelwasserstoff, Thioglykolsäure und wahrscheinlich Diallylthioharnstoff zerlegt, welch letzterer aber nur in Gestalt eines alkalische Bleilösung schwärzenden Öls erhalten wurde.

ν-Methylrhodaninsäure.

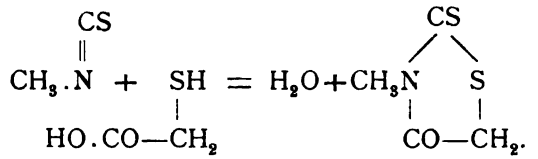


Um die von uns aufgefundene Reaktion auf ihre allgemeine Giltigkeit zu prüfen, wurde der Versuch auch mit Thioglykolsäure und Methylsenföl durchgeführt.

Man versetzt zu diesem Zwecke das Methylsenföl mit etwas mehr als der theoretischen Menge Thioglykolsäure in wässeriger Lösung, fügt dem Gemenge zur Erhöhung der Löslichkeit des Senföles etwas Alkohol zu und erhitzt längere Zeit am Rückflußkühler zum Sieden. Nach einiger Zeit wird die Flüssigkeit trübe; läßt man dann erkalten, so erstarrt das am Boden des Kolbens befindliche ölige Liquidum zu einem festen Krystallkuchen, indem gleichzeitig die Flüssigkeit sich mit feinen, dünnen, seideglänzenden Nadeln von mehreren Zentimetern Länge füllt.

Der durch Krystallisation aus Alkohol eventuell unter Zusatz von Tierkohle erhaltene reine Körper bildet breite, dünne, lange Nadeln oder Platten von schwach grünlichgelber Farbe; auch aus viel siedendem Wasser kann die Verbindung umkrystallisiert werden, wobei die Flüssigkeit beim Erkalten zunächst milchig wird und sich dann in ein Haufwerk feiner, fast weißer Nadeln verwandelt.

Der Körper besitzt neutrale Eigenschaften,[1] ist in Alkohol, Äther, Aceton und Eisessig bereits in der Kälte ziemlich leicht löslich, schmilzt glatt bei 72° C. und besitzt die Zusammensetzung der erwarteten Methylrhodaninsäure, die sich nach folgendem Schema gebildet hat:



Analyse:

I. 0·216 *g* exsikkatortrockene Substanz gaben 0·2578 *g* CO_2 und 0·0692 *g* H_2O, entsprechend 0·0703 *g* C und 0·00774 *g* H.

II. 0·1971 *g* Substanz gaben 17·2 *cm*³ trockenen N bei 20° C. und 727·5 *mm* Druck, entsprechend 0·01919 *g* N.

III. 0·1912 *g* Substanz gaben beim Schmelzen mit Natriumkarbonat und Kaliumchlorat etc. 0·6048 *g* $BaSO_4$, entsprechend 0·08299 *g* S.

In 100 Teilen:

		Berechnet für $C_4H_5ONS_2$	Gefunden		
			I.	II.	III.
C_4	47·64	32·61	32·54	—	—
H_5	5·00	3·42	3·58	—	—
N	13·93	9·53	—	9·73	—
S_2	63·66	43·57	—	—	43·41
O	15·88	10·87	—	—	—
Molekulargewicht	146·11	100·00			

Zur Feststellung der Molekulargröße wurde eine Molekulargewichtsbestimmung nach der kryoskopischen Methode mit Eisessig als Lösungsmittel ausgeführt.

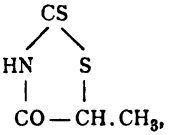
0·2019 *g* Substanz bewirkten beim Auflösen in 15·29 *g* Eisessig eine Gefrierpunktserniedrigung von 0·336° C.

[1] Der Name Rhodaninsäure paßt eigentlich auf alle hier beschriebenen Körper nicht mehr, da durch den Eintritt der substituierenden Gruppe die schwach sauren Eigenschaften der Rhodaninsäure aufgehoben sind; vielleicht könnte man sich mit dem Namen »Rhodanin« begnügen.

Für die Formel $C_4H_5ONS_2$:

	Berechnet	Gefunden
Molekulargewicht.....	146·11	153·27

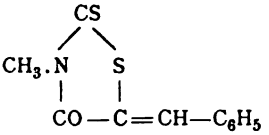
Die Methylrhodaninsäure ist mit der von Berlinerblau[1] aus α-Brompropionsäure und Rhodanammonium dargestellten α-Rhodaninpropionsäure



der nach unserer Bezeichung der Name β-Methylrhodaninsäure zukommen müßte, isomer.

Die beschriebene Methylrhodaninsäure gibt wie die anderen Rhodaninsäuren mit aromatischen Aldehyden auf das leichteste Kondensationsprodukte, die schon beim kurzen Erhitzen der Komponenten in eisessigsaurer Lösung entstehen und, soweit bekannt, ebenfalls stark gelb gefärbte Körper von großem Krystallisationsvermögen sind.

β-Benzyliden-ν-Methylrhodaninsäure.



Der Körper bildet, aus Alkohol krystallisiert, eine aus lockeren, wolligen Nadeln bestehende Krystallmasse von schwefelgelber Farbe und dem Schmelzpunkte 169° C. Die Substanz ist in Aceton, Eisessig und Alkohol in der Kälte wenig, in der Wärme leichter löslich, wenig wird sie von Äther aufgenommen.

Analyse:

I. 0·2082 *g* Substanz gaben 0·4275 *g* CO_2 und 0·0751 *g* H_2O, entsprechend 0·1166 *g* C und 0·0084 *g* H.

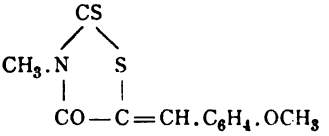
I. 0·2512 *g* Substanz gaben 14 cm^3 trockenen N bei 20° C. und 720·1 *mm* Druck, entsprechend 0·01546 *g* N.

[1] Berichte der Deutschen chem. Gesellsch., *19*, 125.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{11}H_9ONS_2$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	56·13	55·99	—
H	3·85	4·03	—
N	5·96	—	6·15

β-*p*-Methoxylbenzyliden-ν-Methylrhodaninsäure.



Dieser aus Methylrhodaninsäure und Anisaldehyd gewonenne Körper stellt feine, goldgelbe Nadeln vom Schmelzpunkte 181° C. dar, die einen zusammenhängenden Krystallfilz bilden; dieselben lösen sich in Aceton ziemlich leicht schon in der Kälte, in Alkohol und Eisessig leichter in der Wärme, wenig in Äther.

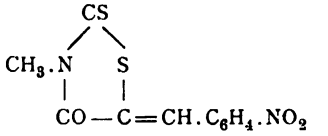
Analyse:

0·2267 *g* Substanz gaben 0·4503 *g* CO_2 und 0·0879 *g* H_2O, entsprechend 0·1228 *g* C und 0·0098 *g* H.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{12}H_{11}O_2NS_2$	Gefunden
C	54·28	54·16
H	4·17	4·33

β-*m*-Nitrobenzyliden-ν-Methylrhodaninsäure.



Diese aus Methylrhodaninsäure und *m*-Nitrobenzaldehyd dargestellte, durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigte Substanz bildet grünlichgelbe Nadeln vom Schmelzpunkte

233° C., die sich in den schon mehrfach genannten organischen Lösungsmitteln in der Kälte wenig, in der Wärme leicht lösen.

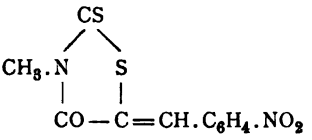
Analyse:

0·2296 *g* Substanz gaben 0·3969 *g* CO_2 und 0·0638 *g* H_2O, entsprechend 0·1082 *g* C und 0·0071 *g* H.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{11}H_8O_3N_2S_2$	Gefunden
C.....	47·10	47·14
H	2·88	3·10

β-*p*-Nitrobenzyliden-ν-Methylrhodaninsäure.



Der Körper bildet orangegelbe Schüppchen, die in Äther auch in der Wärme wenig löslich sind, aber von Alkohol, Aceton und Eisessig in der Siedehitze leicht aufgenommen werden und bei 205° C. schmelzen.

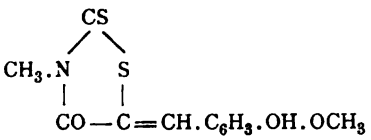
Analyse:

0·2044 *g* Substanz gaben 0·3527 *g* CO_2 und 0·0557 *g* H_2O, entsprechend 0·09618 *g* C und 0·0062 *g* H.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{11}H_8O_3N_2S_2$	Gefunden
C.....	47·10	47·05
H	2·88	3·04

β-*p*-Oxy-*m*-Methoxylbenzyliden-ν-Methylrhodaninsäure.



Dieser aus Methylrhodaninsäure und Vanillin erhältliche Körper bildet orangegelbe Nadeln, die zum Teile garbenförmig

zusammengelegt sind und bei 199° C. schmelzen. Die Löslichkeitsverhältnisse sind dieselben wie die der vorstehend beschriebenen Verbindung.

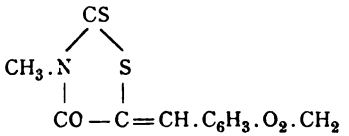
Analyse:

0·2057 *g* Substanz gaben 0·3861 *g* CO_2 und 0·0747 *g* H_2O, entsprechend 0·1053 *g* C und 0·00835 *g* H.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{12}H_{11}O_3NS_2$	Gefunden
C.....	51·20	51·18
H	3·94	4·06

β-Methylen-3, 4-Dioxybenzyliden-ν-Methylrhodaninsäure.



Das Kondensationsprodukt aus Methylrhodaninsäure und Piperonal bildet hochgelbe, mikroskopische Nadeln (aus Alkohol) vom Schmelzpunkte 204° C., die sich in Äther und Alkohol in der Kälte sehr wenig lösen, in der Wärme auch von Aceton und Eisessig leicht aufgenommen werden.

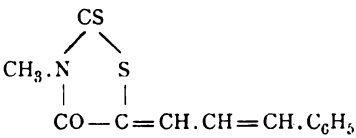
Analyse:

0·201 *g* Substanz gaben 0·3792 *g* CO_2 und 0·0621 *g* H_2O, entsprechend 0·1034 *g* C und 0·00694 *g* H.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{12}H_9O_3NS_2$	Gefunden
C.....	51·57	51·44
H	3·25	3·45

β-Cinnamylen-ν-Methylrhodaninsäure.



Das Kondensationsprodukt mit Zimtaldehyd stellt dunkelorangegelbe Nadeln vom Schmelzpunkte 226° C. dar, welche

ähnliche Lösungsverhältnisse zeigen, wie die oben beschriebenen Körper, nur daß sie in Alkohol bereits in der Kälte ziemlich leicht löslich sind.

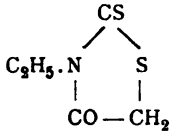
Analyse:

0·2575 *g* Substanz gaben 0·5622 *g* CO_2 und 0·0995 *g* H_2O, entsprechend 0·1533 *g* C und 0·1112 *g* H.

In 100 Teilen:

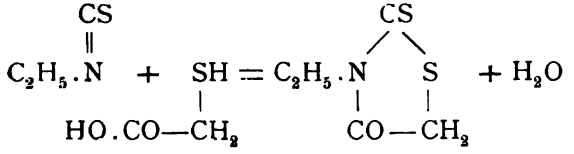
	Berechnet für $C_{13}H_{11}ONS_2$	Gefunden
C.....	59·71	59·53
H	4·25	4·32

ν-Äthylrhodaninsäure.



Wird Äthylsenföl mit etwas mehr als der theoretischen Menge von Thioglykolsäure mit stark verdünntem Alkohol gekocht, so sinkt das anfangs obenauf schwimmende Öl unter sichtlicher Volumsvermehrung bald unter. Nachdem der Senfölgeruch fast verschwunden ist, wird etwas unangegriffenes Senföl unter Durchleiten von Wasserdampf übergetrieben und das ölige Liquidum im Scheidetrichter von der Flüssigkeit, die überschüssige Thioglykolsäure enthält, getrennt, eventuell zur Reinigung mehrere Male mit Wasser, dem man anfangs etwas Sodalösung zusetzt, gewaschen und im Exsikkator getrocknet.

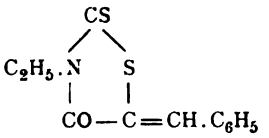
Wie bei der Allylrhodaninsäure gelang es auch hier nicht, das Öl zum Erstarren zu bringen. Daß aber wirklich die nach dem Schema



entstandene ν-Äthylrhodaninsäure vorlag, ergibt die Analyse der unten beschriebenen Kondensationsprodukte, besonders

des mit *m*-Nitrobenzaldehyds. Die Kondensationsprodukte der Äthylrhodaninsäure zeichnen sich durch besondere Krystallisationsfähigkeit und äußerst prächtige Färbung aus.

β-Benzyliden-ν-Äthylrhodaninsäure.



Wird die ölige Äthylrhodaninsäure mit der einem Moleküle entsprechenden Menge Benzaldehyd und etwas Eisessig durch eine halbe Stunde am Rückflußkühler gekocht, so fällt auf Zusatz von Wasser aus der Eisessiglösung ein dickliches Öl aus, das beim Übergießen mit Alkohol sich in einen Krystallbrei verwandelt, der am besten aus 70prozentigem Alkohol umkrystallisiert wird. Die Benzylidenäthylrhodaninsäure bildet prächtige, lebhaft glänzende, flache Nadeln von goldgelber, etwas ins grünliche ziehender Farbe und einem Schmelzpunkte von 149° C. Die Substanz ist in Aceton und Äther leicht, in Alkohol und Eisessig besonders in der Wärme löslich.

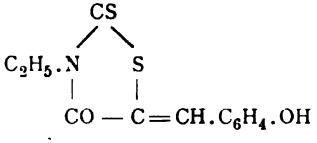
Analyse:

0·2163 *g* Substanz gaben 0·4572 *g* CO_2 und 0·0878 *g* H_2O, entsprechend 0·1249 *g* C und 0·0098 *g* H.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{12}H_{11}ONS_2$	Gefunden
C.....	57·77	57·65
H	4·45	4·54

β-*o*-Oxybenzyliden-ν-Äthylrhodaninsäure.



Auch bei der Kondensation von Äthylrhodaninsäure und Salizylaldehyd erhält man anfangs nur ein Öl, das erst beim Aufnehmen in Alkohol und langsamen Verdunstenlassen in äußerst prächtigen, orangegelben Nadeln anschießt. Dieselben

erinnern durch ihre schwach blaue Oberflächenfarbe an gewisse Pikrate. Der Schmelzpunkt liegt bei 190° C. Die Verbindung ist in Aceton und Alkohol in der Kälte schwer, in der Hitze leicht löslich, ebenso in der Wärme in Eisessig und Äther.

Analyse:

0·1860 *g* Substanz gaben 0·3175 *g* CO_2 und 0·0629 *g* H_2O, entsprechend 0·0866 *g* C und 0·007 *g* H.

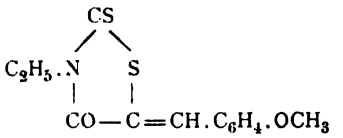
In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{12}H_{11}O_2NS_2$	Gefunden
C.....	54·28	54·11
H	4·18	4·39

Diese durch den Besitz einer auxochromen Hydroxylgruppe ausgezeichnete Verbindung ist ein Farbstoff, der Wolle und Seide prächtig gelb färbt.

Alkalien oder Ammoniak lösen die Substanz mit rötlichgelber Farbe, auf Zusatz von Säure tritt scharfer Umschlag zu Gelb ein und die Substanz fällt unverändert in feinen Krystallnadeln aus.

3-*p*-Methoxylbenzyliden-ν-Äthylrhodaninsäure.



Die Verbindung stellt chromgelbe, sehr feine, meist zu Drusen oder einem Krystallfilz vereinigte Nadeln vom Schmelzpunkte 143° dar, die in Aceton und Äther leicht, in Eisessig und Alkohol nur in der Wärme leicht löslich sind.

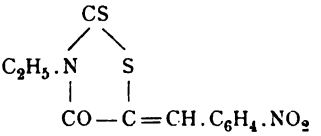
Analyse:

0·2098 *g* Substanz gaben 0·430 *g* CO_2 und 0·0885 *g* H_2O, entsprechend 0·1173 *g* C und 0·00989 *g* H.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{13}H_{13}O_2NS_2$	Gefunden
C.....	55·86	55·89
H	4·69	4·71

β-*m*-Nitrobenzyliden-ν-Äthylrhodaninsäure.



Die Substanz bildet grünlichgelbe, lebhaft glänzende Blättchen oder flache Nadeln vom Schmelzpunkte 188° C., die von Aceton und Eisessig schon in der Kälte, von Alkohol und Äther erst in der Wärme leichter aufgenommen werden. Dieser Körper wurde einer vollständigen Analyse unterworfen.

I. 0·209 *g* Substanz gaben 0·3748 *g* CO_2 und 0·0677 *g* H_2O, entsprechend 0·1022 *g* C und 0·00757 *g* H.

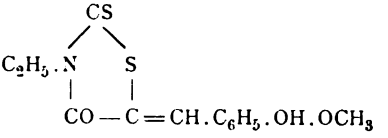
II. 0·2037 *g* Substanz gaben 17·8 *cm*³ trockenen N bei 22° C. und 721·5 *mm* Druck, entsprechend 0·01957 *g* N.

III. 0·1685 *g* Substanz gaben nach dem Glühen mit Soda und Kaliumchlorat etc. 0·2683 *g* $BaSO_4$, entsprechend 0·03684 *g* S.

In 100 Teilen:

		Berechnet für $C_{12}H_{10}O_3N_2S_2$	Gefunden I.	Gefunden II.	Gefunden III.
C_{12}	142·92	48·93	48·90	—	—
H_{10}	10·00	3·42	3·62	—	—
N_2	27·86	9·54	—	9·61	—
S_2	63·66	21·80	—	—	21·87
O_3	47·64	10·31	—	—	—
Molekulargewicht	292·08	100·00			

β-*p*-Oxy-*m*-Methoxylbenzyliden-ν-Äthylrhodaninsäure.



Dieses aus Vanillin und der Äthylrhodaninsäure hergestellte Kondensationsprodukt bildet feine, oft drusenartig vereinigte Nadeln oder auch einen hochgelben Krystallfilz; die Substanz weist einen Schmelzpunkt von 140° auf und ist in den genannten Lösungsmitteln, besonders aber in Äther löslich.

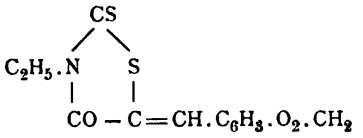
Analyse:

0·1975 *g* Substanz gaben 0·3832 *g* CO_2 und 0·080 *g* H_2O, entsprechend 0·1445 *g* C und 0·0089 *g* H.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{13}H_{13}O_3NS_2$	Gefunden
C.....	52·83	52·91
H	4·44	4·53

ȝ-Methylen-3, 4-Dioxybenzyliden-ν-Äthylrhodaninsäure.



Aus Piperonal und der äthylierten Rhodaninsäure gewonnen, stellt sie wollige, hochgelbe Nadeln vom Schmelzpunkte 154° dar, welche sich bei Zimmertemperatur leicht in Aceton lösen, von Alkohol, Eisessig oder Äther aber erst in der Siedehitze leichter aufgenommen werden.

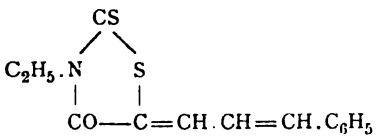
Analyse:

0·2398 *g* Substanz gaben 0·4679 *g* CO_2 und 0·0835 *g* H_2O, entsprechend 0·1276 *g* C und 0·0093 *g* H.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{13}H_{11}O_3NS_2$	Gefunden
C.....	53·20	53·21
H	3·78	3·89

ȝ-Cinnamylen-ν-Äthylrhodaninsäure.



Die Substanz bildet gelbe Schüppchen, ungefähr von dem Aussehen des Mussivgoldes, zeigt einen Schmelzpunkt von

187° C. und die gleichen Löslichkeitsverhältnisse wie die vorige Verbindung.

Analyse:

0·2053 *g* Substanz gaben 0·4593 *g* CO_2 und 0·0894 *g* H_2O, entsprechend 0·12525 *g* C und 0·00999 *g* H.

In 100 Teilen:

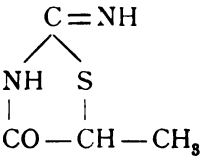
	Berechnet für $C_{14}H_{18}ONS_2$	Gefunden
C	61·03	61·01
H	4·76	4·87

β-Methyl-ν-Phenylrhodaninsäure.

Alle bisher beschriebenen substituierten Rhodaninsäuren wurden durch Verbindung von Senfölen mit Thioglykolsäure dargestellt; es war nun wünschenswert, auch eine andere Thio- oder richtiger Sulfhydrylfettsäure auf das diesbezügliche Verhalten zu Senfölen zu prüfen.

Wir verwandten dazu die α-Thiomilchsäure.

Um diesen Körper zu erhalten, wurde aus α-Brompropionsäureäthylester und Thioharnstoff zunächst das β-Methylthiohydantoin[1]

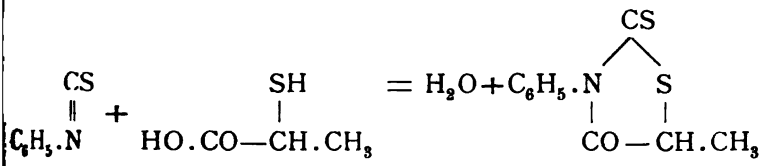


dargestellt und diese Verbindung durch Kochen mit Natronlauge in Cyanamid und α-Thiomilchsäure gespalten. Letztere konnte der angesäuerten Lösung durch mehrmaliges Ausschütteln mit Äther entzogen werden.

Der Ätherrückstand wurde mit der äquivalenten Menge Phenylsenföl unter Zusatz von Wasser und etwas Alkohol am Rückflußkühler gekocht. Nach $1^1/_2$stündigem Erhitzen wurde das ausgeschiedene Öl mit Alkohol übergossen, wodurch es sofort erstarrte und dann aus einer größeren Alkoholmenge umkrystallisiert. Man erhält dünne Platten oder flache Nadeln von fast weißer, etwas ins Grünliche ziehender Farbe und

[1] Dixon, Proc. chem. soc., *123*, 115.

einem Schmelzpunkte von 118 bis 119° C. Die neue Substanz ist in Aceton sehr leicht, in Eisessig, Äther und Alkohol in der Kälte wenig, in der Wärme leichter löslich. Wie die Analyse ausweist, ist die Reaktion im erwarteten Sinne verlaufen:



und wird man daher die neue Substanz als β-Methyl-ν-Phenyl-rhodaninsäure zu bezeichnen haben.

Analyse:

I. 0·2365 *g* Substanz gaben 0·4652 *g* CO_2 und 0·0886 *g* H_2O, entsprechend 0·1268 *g* C und 0·0099 *g* H.

II. 0·2452 *g* Substanz gaben 14·2 *cm*³ trockenen N bei 22° C. und 723·5 *mm* Druck, entsprechend 0·01566 *g* N.

III. 0·240 *g* Substanz gaben beim Schmelzen mit Soda und Kaliumchlorat etc. 0·5011 *g* $BaSO_4$, entsprechend 0·0688 *g* S.

In 100 Theilen:

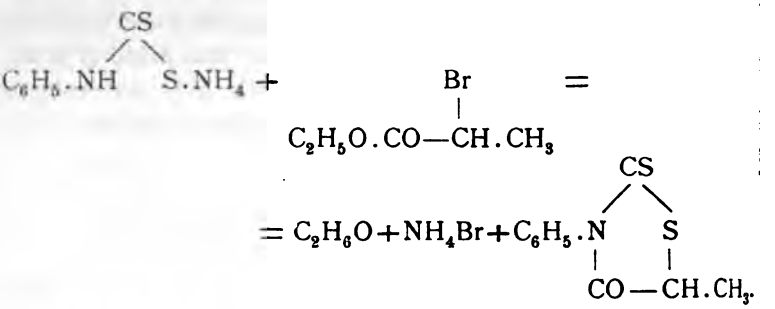
		Berechnet für $C_{10}H_9ONS_2$	Gefunden		
			I.	II.	III.
C_{10}	119·10	53·76	53·64	—	—
H_9	9·00	4·06	4·18	—	—
N	13·93	6·29	—	6·39	—
S_2	63·66	28·73	—	—	28·67
O	15·88	7·16	—	—	—
Molekulargewicht	221·57	100·00			

Zur Feststellung der Molekulargröße wurde eine Molekulargewichtsbestimmung nach der kryoskopischen Methode ausgeführt.

0·2314 *g* Substanz bewirkten beim Auflösen in 24·79 *g* Eisessig eine Gefrierpunktsermiedrigung von 0·16° C.

	Berechnet für $C_{10}H_9ONS_2$	Gefunden
Molekulargewicht	221·57	227·5

Derselbe Körper mußte sich auch nach der Methode von v. Braun aus phenyldithiokarbaminsaurem Ammonium und α-Brompropionsäureester darstellen lassen:



Es wurden beide Körper in molekularen Verhältnissen mit Alkohol am Rückflußkühler durch eine halbe Stunde im Sieden erhalten, darnach der Alkohol zum Teile abdestilliert und der Rückstand mit Wasser versetzt. Das sich anfangs als dickliches Öl abscheidende Einwirkungsprodukt erstarrte bald zu einem Krystallkuchen, der nach zweimaligem Umkrystallisieren den Schmelzpunkt 119° aufwies und in allen Eigenschaften mit der aus Phenylsenföl und α-Thiomilchsäure dargestellten Verbindung übereinstimmte.

Versuche, aus dieser β-Methylphenylrhodaninsäure Kondensationsprodukte mit Aldehyden darzustellen, mißlangen; es wurden stets die unveränderten Ausgangsmaterialien zurückerhalten. Es war dies vorauszusehen, da der Verbindung die zur Kondensation notwendige, zwischen den beiden negativen Gruppen CO und S stehende Methylengruppe abgeht.

Noch soll nicht unerwähnt bleiben, daß sowohl die ν-Methyl-, sowie die ν-Äthylrhodaninsäure die kürzlich beschriebene purpurrote Farbenreaktion mit Chloralhydrat geben; die dabei entstehenden Produkte sollen noch weiter untersucht werden.

Die beschriebenen Rhodaninsäuren geben auch mit Furfurol gut krystallisierende Kondensationsprodukte, welche sich vielleicht zu einer bequemen Furfurol- respektive Pentosanbestimmung eignen, worüber Versuche im Gange sind.

Über die Bildung von Magneteisenstein beim Erhitzen von Eisen im Kohlensäurestrom

von

Julius Donau.

Aus dem Laboratorium für allgemeine Chemie an der k. k. Technischen Hochschule in Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 3. Dezember 1903.)

Den Anstoß zur vorliegenden Arbeit gab die Beobachtung von Tissandier,[1] nach welcher man bei Einwirkung von Kohlensäure auf rotglühendes Eisen Eisenoxydul erhält. Er benützte feinen, mechanisch gereinigten Eisendraht, den er, in kleine Spiralen gerollt, in ein Porzellanrohr brachte, welches im Fletcherofen durch 6 Stunden auf ungefähr 900° erhitzt wurde, während gereinigte und getrocknete Kohlensäure in starkem Strom hindurchstrich. Tissandier analysierte hierauf die beim Aufrollen der Spiralen abgefallenen Krusten und fand darin 77·69% Eisen, welcher Gehalt mit dem des Oxyduls, 77·7%, sehr gut übereinstimmt.

Als Tissandier's Versuch im hiesigen Laboratorium vor längerer Zeit einmal wiederholt, dabei aber eine höhere Temperatur angewendet wurde, erhielt man ein Produkt, welches anscheinend mit dem natürlichen Magneteisenstein identisch war; dies gab Veranlassung, die Einwirkung der Kohlensäure auf glühendes Eisen näher zu studieren.

Aus der einschlägigen Literatur[2] geht hervor, daß es zahlreiche Darstellungsmethoden für das Eisenoxyduloxyd gibt;

---

[1] Compt. rend., *74*, 1872, 531.

[2] Näheres darüber siehe Dammer, Anorg. Chemie, Bd. III, 297.

insbesonders wäre die bekannte Gay-Lussac'sche Reaktion[1] hervorzuheben, bei welcher durch Einwirkung von Wasser auf glühendes Eisen krystallisiertes Eisenoxyduloxyd entsteht, eine Angabe, die nach Stromayer[2] nicht ganz zutreffend sein soll. Von den neueren Arbeiten über die Oxyde des Eisens soll auf Launay's[3] Reduktion von Roteisenerz mittels Kohlenwasserstoffen und auf die Arbeiten von Baur und Glaessner[4] über die Einwirkung von Kohlenstoff, Kohlenoxyd und Kohlendioxyd auf Eisen und seine Oxyde hingewiesen werden.

Die Versuche, welche den Gegenstand vorliegender Mitteilung bilden, sind, wie gesagt, nach Art der Tissandier'schen ausgeführt worden. Das Eisen in Form von sehr dünnem ($d = 0{\cdot}25\ mm$), mechanisch gereinigtem, in mehreren Fällen in Wasserstoff geglühtem Draht befand sich in einem Schiffchen, das in eine Porzellanröhre geschoben wurde. Die Erhitzung geschah teils in einem Fletcherofen, der eine Temperatur zwischen 1100 und 1200° erzielen ließ, teils im kleinen elektrischen Röhrenofen von Heraeus. Die Kohlensäure, aus Marmor und Salzsäure entwickelt, passierte einen Waschapparat mit Natriumbicarbonat, strich dann über eine glühende Kupferspirale und wurde schließlich durch Chlorcalcium und Schwefelsäure getrocknet.

Der erste Versuch wurde im Fletcherofen ausgeführt und nach zweistündiger Dauer unterbrochen. Die veränderte Masse ließ beim Zerreiben ganz feine, noch unveränderte Drähtchen erkennen, die mittels eines Magneten möglichst entfernt wurden. Zur gewichtsanalytischen Eisenbestimmung wurde hierauf sowie in allen folgenden Fällen die Substanz in Salzsäure gelöst, oxydiert, das Eisen durch Ammoniak gefällt, geglüht und als Oxyd gewogen.

[1] Annalen, *80*, 133; Gilb., *42*, 265; Ann. chim., *1*, 33 und *62*, 346.

[2] Dammer, Anorg. Chemie. III, 298.

[3] Chem. Zentralblatt, 1903, I, 732.

[4] Chem. Zentralblatt, 1903, I, 1110, 1327; Zeitschrift für phys. Chemie, *43*, 354 bis 368.

Analyse:

a) 0·8740 *g* Substanz gaben 0·8016 *g* Eisenoxyd, entsprechend 76·3% Eisen.

b) 0·6436 *g* Substanz gaben 0·6497 *g* Eisenoxyd, entsprechend 75·4% Eisen.

Der Eisengehalt war also schon jetzt geringer, als es die Formel für das Oxydul (77·7%) verlangt, und zudem waren sicher kleine, noch unveränderte Teile der Entfernung durch den Magneten entgangen, was auch die bedeutende Abweichung in den Resultaten rechtfertigen würde. Die Substanz wurde nun nochmals im Kohlensäurestrom geglüht; nach halbstündigem Glühen war eine Gewichtszunahme von 3·3% festzustellen; auch war die Masse fest zusammengebacken. Die Glühoperation wurde wiederholt, bis die Substanz keine Gewichtszunahme mehr erkennen ließ, was schon nach dem dritten Glühen eintrat. Das Pulver war zuletzt nicht mehr zusammengebacken.

Analyse:

a) 0·4456 *g* Substanz gaben 0·4635 *g* Eisenoxyd, entsprechend 72·6% Eisen.

b) 0·9230 *g* Substanz gaben 0·9562 *g* Eisenoxyd, entsprechend 72·7% Eisen.

c) 0·8760 *g* Substanz gaben 0·9092 *g* Eisenoxyd, entsprechend 72·56% Eisen.

Die chemische Zusammensetzung sowie die Unveränderlichkeit der Substanz bei weiterem Glühen im Kohlensäurestrom weisen darauf hin, daß das Endprodukt der Einwirkung von Kohlensäure auf Eisen bei 1200° Eisenoxyduloxyd (Eisengehalt 72·43%) ist. Damit stimmt auch das Aussehen des Produktes, welches sich mit dem des natürlichen Magneteisensteins vollkommen deckt, sowohl was die Farbe wie auch was die Gestalt der allerdings sehr kleinen, mit freiem Auge eben noch erkennbare Krystalle anbelangt.

Die Dichte wurde in Ostwald's Pyknometer ermittelt, wobei sowohl auf die Ausdehnung des Wassers, des Pyknometers als auch auf den Luftauftrieb Rücksicht genommen wurde.

Die Bestimmungen ergaben folgende Werte:

a)	$d_1 = 5 \cdot 1295$		5·1204	
b)	$d_2 = 5 \cdot 1268$	bezogen	5·1178	bezogen
c)	$d_3 = 5 \cdot 1278$	auf Wasser	5·1198	auf Wasser
d)	$d_4 = 5 \cdot 1280$	von 20°	5·1192	von 4°.
	Im Mittel 5·1280		5·1192	

Der natürliche Magneteisenstein besitzt eine Dichte von 4·86 bis 5·2.

Die Härte lag in der Nähe der sechsten Stufe, das heißt, sie stimmte mit der des Magneteisensteins überein.

Der Strich war schwarz, nicht glänzend, was auch beim natürlich vorkommenden Magneteisenstein der Fall ist.

Zahlreiche weitere Versuche, welche nach Art des ersten hauptsächlich deshalb angestellt wurden, um, wenn möglich, bessere Krystalle zu erhalten, lieferten wesentlich dieselben Resultate. Als bei einigen Versuchen das Eisen in Form von größeren Blechstücken angewandt wurde, überzogen sich diese zwar mit großkrystallinischen Krusten, dieselben ließen aber keine deutlich ausgebildeten Individuen erkennen; ebensowenig wurden solche erhalten, als man in einem anderen Falle den Kohlensäurestrom mit Salzsäuredämpfen belud, ehe er über das glühende Eisen strich, oder in einem dritten Falle, in welchem sich dieses in Schiffchen aus Chloritschiefer oder Talk befand, Mineralien, in welchen der Magneteisenstein bekanntlich oft angetroffen wird.

Um die Temperatur besser regeln zu können, ersetzte man den Fletcher'schen Gasofen durch den bereits erwähnten elektrischen Röhrenofen von Heraeus. Die Temperatur wurde durch ein Thermoelement gemessen. Auch hier trat nach mehrmaligem Glühen bei 1150 bis 1180,° wobei die Masse zwischen zwei Versuchen immer aufs feinste gepulvert wurde, keine Gewichtszunahme mehr ein.

Analyse:

a) 0·820 *g* Substanz gaben 0·8735 *g* Eisenoxyd, entsprechend 72·7% Eisen.

b) 0·7650 *g* Substanz gaben 0·7934 *g* Eisenoxyd, entsprechend 72·65% Eisen.

Die Dichtebestimmungen gaben eine mittlere Dichte von 5·1268, bezogen auf Wasser von 20°. Es wurde auch festgestellt, daß alle Produkte vom Magnete angezogen wurden. Viele Präparate zeigten auch polaren Magnetismus, besonders stark, wie zu erwarten war, die im elektrischen Ofen erhaltenen.

Um festzustellen, welche Rolle der Feuchtigkeitsgrad der Kohlensäure spielt, wurden noch vier Glühversuche angestellt. Die Versuchsanordnung blieb dieselbe, nur strömte die Kohlensäure durch einen mit Porzellanschrott gefüllten Waschapparat, der oben einen Zu- und unten einen Abfluß für die Waschflüssigkeit hatte, die den ganzen Apparat kontinuierlich durchrieselte.

Erster Versuch. Die Waschflüssigkeit war Wasser von der Temperatur 20°, der eine Tension von 17·3 *mm* entspricht. Die zum Versuche genommene Substanzmenge betrug, wie in den folgenden Fällen, ungefähr 5 *g* Draht. Nach zweistündigem Glühen war eine Gewichtszunahme von 37%, nach weiteren zwei Stunden eine solche von 1·5% der ursprünglichen Menge zu beobachten. Bei weiterem Erhitzen änderte sich das Gewicht nicht mehr. Das Produkt war fein krystallinisch und ganz gleichartig.

Analyse:

a) 0·4468 *g* Substanz gaben 0·4622 *g* Eisenoxyd, entsprechend 72·5% Eisen.

b) 0·5500 *g* Substanz gaben 0·5704 *g* Eisenoxyd, entsprechend 72·6% Eisen.

Zweiter Versuch. Die Waschflüssigkeit war Schwefelsäure vom spezifischen Gewichte 1·57 (Tension 1·44 *mm* bei 20°). Die Gewichtszunahmen von je zwei zu zwei Stunden waren 30%, 6·2%, 2·1%, 0%; die Gesamtzunahme betrug also 38·3% der ursprünglichen Substanzmenge, während die theoretische 38·1% beträgt.

Analyse:

a) 0·8764 *g* Substanz gaben 0·9086 *g* Eisenoxyd, entsprechend 72·65% Eisen.

b) 0·5310 *g* Substanz gaben 0·5500 *g* Eisenoxyd, entsprechend 72·7% Eisen.

Das Produkt war weit glänzender als das beim ersten Versuch erhaltene; es zeigte schöne, einseitig ausgebildete Kryställchen. Man konnte leicht Oktaeder, Würfel, Kombinationen beider sowie auch solche mit Rhombendodekaedern erkennen.

Dritter Versuch. Die Kohlensäure wurde durch Schwefelsäure vom spezifischen Gewichte 1·77 (Tension 0·150 *mm* bei 20°) gewaschen. Die

Gewichtszunahme betrug im Intervalle von zwei zu zwei Stunden 28%, 6·3%, 3·1%, 0·9%, 0%, bezogen auf die ursprüngliche Substanzmenge. Das Produkt war ebenfalls stark glänzend, blauschwarz und zeigte sehr schöne Kryställchen, die, wie oben, anscheinend dem regelmäßigen System angehörten.

Analyse:

a) 0·5642 *g* Substanz gaben 0·5866 *g* Eisenoxyd, entsprechend 72·73% Eisen.
b) 0·8702 *g* Substanz gaben 0·9022 *g* Eisenoxyd, entsprechend 72·6% Eisen.

Vierter Versuch. Als Waschflüssigkeit wurde konzentrierte Schwefelsäure verwendet. Bei diesem Versuche wurde auch Eisenschwamm in einem eigenen Schiffchen dem Kohlensäurestrom ausgesetzt. Die Gewichtszunahmen von zwei zu zwei Stunden betrugen:

28%, 9·2%, 1·1%, 0% beim Eisendraht,
32%, 6·1%, 0% beim Eisenschwamm.

Analyse, Produkt aus Eisendraht:

a) 0·8050 *g* Substanz gaben 0·8358 *g* Eisenoxyd, entsprechend 72·7% Eisen.
b) 0·7540 *g* Substanz gaben 0·7832 *g* Eisenoxyd, entsprechend 72·71% Eisen.

Produkt aus Eisenschwamm:

a) 0·7536 *g* Substanz gaben 0·7796 *g* Eisenoxyd, entsprechend 72·5% Eisen.
b) 0·8570 *g* Substanz gaben 0·8885 *g* Eisenoxyd, entsprechend 72·53% Eisen.

Mit diesen zwei Produkten, bei denen die Krystallbildung weit hinter den früher erzielten stand, wurden auch Dichtebestimmungen vorgenommen.

Produkt aus Eisendraht:

a) $d_1 = 5 \cdot 1275$,
b) $d_2 = 5 \cdot 1270$,
c) $d_3 = 5 \cdot 1280$,
} bezogen auf Wasser von 20°.

Die mittlere Dichte betrug daher 5·1273.

Produkt aus Eisenschwamm:

a) $d_1 = 5 \cdot 1268$,
b) $d_2 = 5 \cdot 1279$,
c) $d_3 = 5 \cdot 1275$,
} ebenfalls auf Wasser von 20° bezogen,

was eine mittlere Dichte von 5·1270 gibt.

Aus diesen Versuchen folgt, daß bei der Einwirkung von Kohlensäure auf Eisen bei 1100 bis 1200° glatt Eisenoxyduloxyd in einer Form entsteht, die in Bezug auf Aussehen, Härte, Dichte und magnetisches Verhalten mit dem natürlichen Magneteisenstein identisch zu sein scheint. Ferner ist erwiesen, daß der Feuchtigkeitsgrad der Kohlensäure keinen Einfluß auf die oben erwähnten Eigenschaften hat, wohl aber scheint ein kleiner Feuchtigkeitsgehalt günstig auf die Krystallbildung zu wirken.

Die Beantwortung der Frage, ob der natürliche Magneteisenstein seinen Ursprung unter Umständen einem ähnlichen Prozesse verdankt, möchte ich Berufeneren überlassen.

Über die Einwirkung von Calciumhydroxyd auf Isobutyraldehyd

von

Peter Herrmann.

Aus dem chemischen Laboratorium des Hofrates Prof. Ad. Lieben an der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. November 1903.)

Calciumhydroxyd wurde in Form von Kalkwasser und von Kalkmilch bei Synthesen in der Reihe der Zucker mit Erfolg als Kondensationsmittel verwendet. Butlerow stellte durch Kondensation von Trioxymethylen mit Kalkwasser den Methylenitan dar — die erste künstlich gewonnene zuckerähnliche Substanz —, Loew erhielt durch Kondensation von Formaldehyd mit Kalkmilch die Formose; Pentaerythrit entsteht durch Einwirkung von Kalkmilch auf ein Gemisch von Formaldehyd und Acetaldehyd. Von Interesse erschien es daher, die Einwirkung von Calciumhydroxyd auf einen anderen aliphatischen Aldehyd kennen zu lernen. Auf Veranlassung des Herrn Hofrates Lieben unternahm ich es, die Einwirkung von Calciumhydroxyd auf Isobutyraldehyd zu untersuchen. Zur Verwendung gelangten Kalkwasser und Kalkmilch, letztere auch im Einschmelzrohre bei erhöhter Temperatur.

I. Einwirkung von Kalkwasser.

20 *g* durch Polymerisation gereinigter, frisch dargestellter Isobutyraldehyd wurden in einer mit Glasstöpsel versehenen Flasche ungefähr mit dem fünffachen Volum Kalkwasser versetzt und hierauf kräftig geschüttelt.

Nach Verlauf weniger Minuten schwamm über dem Kalkwasser eine dicke, ölige Schicht, die beim Umschwenken an der Gefäßwand haftete; der Aldehydgeruch war noch deutlich wahrnehmbar. Um die Kondensation, die ohne merkliche Erwärmung erfolgt war, zu Ende zu führen, blieb das Reaktionsgemisch 12 Stunden hindurch unter häufigem Umschütteln vereint; nach Ablauf dieser Zeit war der Aldehydgeruch fast völlig geschwunden.

Die Trennung des Öls von der wässerigen Schicht wurde durch Ausäthern bewerkstelligt. Die ätherische Lösung wurde, um etwa vorhandenes Calciumhydroxyd zu entfernen, mit Wasser gewaschen und hierauf über $CaCl_2$ getrocknet. Nachdem der Äther im Vakuum abdestilliert worden war, stellte sich das Kondensationsprodukt als klares, farbloses Öl von aldehydähnlichem Geruch dar.

Da ich vermutete, daß der Aldehyd sich zu Aldol kondensiert habe, schritt ich zur Destillation des Körpers im Vakuum.

Der Vorlauf ergab einige Tropfen Aldehyd, das Übrige ging unter einem Druck von 15 *mm* beinahe quantitativ bei 123 bis 125° über.

Das auf diese Weise erhaltene Produkt wurde nun der Elementaranalyse unterworfen.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet (für Isobutyraldol $C_8H_{16}O_2$)
C.....	66·48	66·59
H.....	11·08	11·20

Zur weiteren Identifizierung wurde das Öl bei gewönlichem Druck destilliert, wobei das dimolekulare Kondensationsprodukt in Aldehyd zerfiel, der fast quantitativ zurückgewonnen wurde. Die Entstehung von Aldol bei der Einwirkung von Kalkwasser auf Isobutyraldehyd war also erwiesen. Der hohe Siedepunkt, 123 bis 125° sub 15 *mm*, macht es sehr wahrscheinlich, daß der als Hauptprodukt entstandenen Isobutyraldol kleine Mengen von Ester (monoisobuttersaures Oktoglykol) beigemischt waren, welche erfahrungsmäßig den Siedepunkt stark hinaufrücken, während sie die Analyse nicht beeinflussen.

Die wässerige Schicht des Reaktionsgemisches, die vom Öl getrennt worden war, zeigte alkalische Reaktion; um das Calciumhydroxyd zu entfernen, wurde sie mit CO_2 gesättigt; nachdem vom ausgefällten kohlensauren Kalk abfiltriert worden war, wurde die Flüssigkeit eingedampft, um etwa entstandenes organisches Kalksalz zu gewinnen; bei diesem Verfahren verblieb ein krystallinischer Rückstand von ungefähr 0·01 *g*, der beim Übersäuern mit H_2SO_4 Isobuttersäuregeruch von sich gab.

Der geringen Menge des entstandenen Kalksalzes nach war das Auftreten von Isobuttersäure als Nebenreaktion aufzufassen.

II. Einwirkung von Kalkmilch.

50 *g* durch Polymerisation gereinigter, frisch dargestellter Isobutyraldehyd wurden in einer Flasche mit ungefähr dem doppelten Volum gut aufgeschlemmter Kalkmilch versetzt und hierauf kräftig geschüttelt, wobei starke Erwärmung eintrat, die ungefähr eine Viertelstunde anhielt. Das Reaktionsgemisch wurde nun 48 Stunden unter öfterem Umschütteln sich selbst überlassen.

Nach Ablauf dieser Zeit war der Aldehydgeruch geschwunden, an seine Stelle war ein milder alkoholischer getreten.

Die dickliche ölige Schicht und die über dem sedimentierten Calciumhydroxyd befindliche wässerige Schicht wurden abgehoben und voneinander durch Ausäthern getrennt; der rückständige Kalkbrei wurde, da er sich mit Äther emulgierte, an der Pumpe abgesaugt und hierauf mit Äther und Wasser gewaschen, um etwa in ihm zurückgehaltene Produkte zu gewinnen. Ätherische und wässerige Lösung wurden der besonderen Bearbeitung zugeführt.

A. Die ätherische Lösung.

Nachdem die ätherische Lösung mit Wasser gewaschen und über frisch geglühtem Na_2SO_4 getrocknet worden war, wurde der Äther im Vakuum abdestilliert; als Rückstand verblieb ein klares, farbloses Öl von aldolartigem Geruch.

Durch wiederholtes Destillieren im Vakuum gelang es, aus demselben vier Fraktionen zu isolieren.

Unter einem Druck von 10 *mm* ging über:

Fraktion	Bei der Temperatur	im Betrage von
1	111 bis 112°	zirka 8 *g*
2	116·5 » 117·5°	» 20 *g*
3	117·5 » 125°	» 4 *g*
4	125 » 135°	» 7 *g*

Die einzelnen Fraktionen waren klare, farblose Öle von angenehmem Geruch; Fraktion 1 und 2, die den Hauptbestandteil des Destillats bildeten, wurden näher untersucht.

Der Elementaranalyse unterworfen ergab:

Fraktion 1.....66·46% C und 11·08% H.
Fraktion 2.....66·65% C und 11·14% H.

Die gefundenen Zahlen wiesen auf Isobutyraldol hin (berechnet für $C_8H_{16}O_2$ 66·59% C und 11·20% H); in der Tat bildete auch, wie ich mich bald überzeugte, dasselbe einen wesentlichen Bestandteil des Kondensationsproduktes, doch zeigte die nicht unbedeutende Differenz der Siedepunkte, daß hier kein einheitlicher Körper vorliege.

Um vorhandenes Isobutyraldol zu entfernen, wurden die vier Fraktionen wieder vereinigt und unter gewöhnlichem Druck destilliert, wobei Zersetzung eintrat, indem das Aldol in Aldehyd zerfiel, von dem ungefähr 20 *g* zurückgewonnen wurden; ein Teil des Produktes ging unzersetzt über. Derselbe wurde für sich wiederholt destilliert, um ihn von Aldol völlig zu reinigen und so in zwei Fraktionen geteilt, von denen

	bei der Temperatur	im Betrage von
die erste *a)*	220 bis 230°	zirka 5 *g*,
die zweite *b)*	248 bis 250°	zirka 15 *g* überging.

Fraktion *b*, welche den größeren Teil des unter gewöhnlichem Drucke erhaltenen Destillats bildete, stellte sich als klares, farbloses Öl von angenehmem Geruch und kratzendem Geschmack dar.

Der Elementaranalyse unterworfen ergab es:

66·40% C und 11·37% H.

Den gefundenen Zahlen, dem Siedepunkte und den übrigen Eigenschaften nach sprach ich den Körper als den von L. Kohn gefundenen Isobuttersäureoktoglykolester $C_{12}H_{24}O_3$, das trimolekulare Kondensationsprodukt des Isobutyraldehyds an. Lag dieser Körper wirklich vor, so mußte er durch alkoholisches Kali zu Oktoglykol und Isobuttersäure verseift werden:

$$(CH_3)_2.CH.CHOH.C(CH_3)_2.CH_2O.COCH(CH_3)_2+KOH =$$
$$=(CH_3)_2.CH.CHOH.C(CH_3)_2.CH_2OH+(CH_3)_2.CH.COOK.$$

Zu diesem Ende wurden 5 *g* des Öls mit überschüssigem alkoholischen Kali am Rückflußkühler 2 Stunden lang erwärmt; die erkaltete Lösung wurde mit CO_2 übersättigt und hierauf mit Wasser versetzt, wobei das ausgeschiedene K_2CO_3 in Lösung ging; auf der Flüssigkeit schwamm nun eine Ölschicht, welche von der wässerigen durch Ausäthern getrennt wurde.

Die ätherische Lösung wurde über frisch geglühtem Na_2SO_4 getrocknet und hinterließ nach dem Abdunsten des Äthers ungefähr 1·5 *g* krystallinischen Rückstand, der nach der Form der Krystalle und deren Schmelzpunkt (51°) als Oktoglykol charakterisiert werden konnte.

Die wässerige Lösung wurde eingedampft, hierauf mit verdünnter H_2SO_4 angesäuert und ausgeäthert; nachdem diese ätherische Lösung über Na_2SO_4 getrocknet worden war, wurde der Äther abdestilliert und es verblieb als Rückstand zirka 2·5 *g* Säure von charakteristischem Isobuttersäuregeruch.

Das Kalksalz der Säure wurde dargestellt:

0·2879 *g* des sorgfältig ausgepreßten Salzes, bei 110° zur Gewichtskonstanz getrocknet, verloren 0·0672 *g* Krystallwasser und hinterließen geglüht 0·0572 *g* CaO.

Gefunden

23·34% Krystallwasser und 25·91% CaO auf das wasserfreie Salz berechnet.

Berechnet

für $(C_4H_7O_2)_2Ca+5H_2O$		für $(C_4H_7O_2)_2Ca$
23·69% Krystallwasser	und	26·11% CaO

Der Körper war also bei der Verseifung in Oktoglykol und Isobuttersäure zerfallen, wodurch seine Identität erwiesen war.

Fraktion *a* war nach einigen Tagen in glänzenden, schuppenförmigen Krystallen erstarrt, die den für Oktoglykol charakteristischen Schmelzpunkt — 51° — zeigten.

B. Die wässerige Lösung.

Der wässerige Teil des Reaktionsgemisches, der in oben beschriebener Weise erhalten worden war, zeigte alkalische Reaktion und hinterließ nach dem Eindampfen auf dem Wasserbad einen bedeutenden Rückstand an Kalksalz; derselbe wurde einer etwa entstandenen Oxysäure wegen mit Phosphorsäure aufgenommen, wobei aller Kalk in Lösung ging, hierauf wurde ausgeäthert und der ätherische Auszug über frisch geglühtem Na_2SO_4 getrocknet; nachdem der Äther abdestilliert worden war, verblieben als Rückstand zirka 10 *g* einer Säure von prägnantem Isobuttersäuregeruch, die destilliert bei einer Temperatur von 149 bis 151° überging. Zur Identifizierung wurde das Silbersalz dargestellt, und zwar durch fraktionierte Krystallisation:

0·1075 *g* Salz der ersten Fraktion hinterließen geglüht 0·0595 *g* metallisches Silber, entsprechend .....55·34% Ag,
0·2365 *g* Salz der dritten Fraktion hinterließen geglüht 0·131 *g* metallisches Silber, entsprechend .....55·39% Ag.
Berechnet für $C_4H_7O_2Ag$ .....55·28% Ag.

Die an den Kalk getretene Säure war daher Isobuttersäure.

Die Untersuchung hat das Resultat ergeben, daß bei der Einwirkung von Kalkmilch auf Isobutyraldehyd Aldol und Isobuttersäureoktoglykolester sich bilden, ebenso auch Oktoglykol und Isobuttersäure; die beiden letzteren dürften durch teilweise schon bei gewöhnlicher Temperatur erfolgte Verseifung des Esters entstanden sein.

III. Einwirkung von Kalkmilch bei erhöhter Temperatur.

Eine im hiesigen Laboratorium vor Jahresfrist von A. Lederer ausgeführte Untersuchung hatte ergeben, daß beim Erhitzen von Isobutyraldehyd mit Barytwasser im Rohre bei 150° äquivalente Mengen Isobuttersäure und Isobutylalkohol entstehen; es war also zu erwarten, daß Calciumhydroxyd unter denselben Reaktionsbedingungen in demselben Sinne auf Isobutyraldehyd einwirken werde.

Zur Lösung dieser Frage wurde folgendes Verfahren eingeschlagen:

Drei Einschmelzrohre wurden mit je 10 *g* frisch dargestelltem Isobutyraldehyd und dem doppelten Volum Kalkmilch beschickt und hierauf 12 Stunden auf 150° im Ofen erhitzt.

Nach Ablauf dieser Zeit war ein großer Teil des Kalkes geschwunden und auf der wässerigen Schicht schwamm ein leicht gelb gefärbtes Öl; nach dem Öffnen der Rohre war deutlich Geruch nach Isobutylalkohol wahrnehmbar.

Der Inhalt der Rohre wurde vereinigt, und die Trennung des Öls vom wässerigen Teile durch Ausäthern bewerkstelligt.

Nachdem die ätherische Lösung gewaschen und über frisch geglühter Pottasche getrocknet worden war, wurde der Äther abdestilliert; als Rückstand hinterblieb ein gelblich gefärbtes Öl mit charakteristischem Alkoholgeruch; dasselbe wurde unter gewöhnlichem Druck destilliert und dadurch in zwei Fraktionen zerlegt.

Fraktion *a* ging über um 110° im Betrage von zirka 4 bis 5 *g*.
» *b* » » » 220° » » » » 8 » 10 *g*.

Für Fraktion *a* wurde der Siedepunkt bei 106 bis 108°, für Fraktion *b* bei 220 bis 222° gefunden.

Von Fraktion *a*, welche schon nach Geruch und Siedepunkt als Isobutylalkohol angesprochen werden konnte, wurde zur Identifizierung der Essigester dargestellt.

Die Flüssigkeit wurde mit dem doppelten Volum Eisessig und einigen Tropfen konzentrierter H_2SO_4 eine halbe Stunde

am Rückflußkühler erwärmt und nach dem Erkalten mit einer konzentrierten Lösung von K_2CO_3 neutralisiert, wobei der entstandene Ester sich über der wässerigen Schicht ansammelte, von der er durch Ausäthern getrennt wurde. Nachdem die ätherische Lösung über frisch geglühtem Na_2SO_4 getrocknet worden war, wurde der Äther abdestilliert; es hinterblieb eine Flüssigkeit, die nach ihrem angenehmen Geruche und dem Siedepunkte — 114° — als Essigsäureisobutylester erkannt wurde.

Fraktion *b*, welche bald nach dem Destillieren in schuppenförmigen Krystallen, die den Schmelzpunkt 51° zeigten, erstarrt war, wurde der Elementaranalyse unterworfen.

0·256 *g* der Substanz ergaben bei der Verbrennung 0·6175 *g* CO_2 und 0·2855 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet (für Oktoglykol $C_8H_{18}O_2$)
C	65·89	65·67
H	12·39	12·43

Hiemit war der neutrale Teil des Reaktionsproduktes bestimmt.

Der wässerige Teil wurde mit CO_2 gesättigt, wodurch das in Lösung befindliche Calciumhydroxyd als Carbonat ausgefällt wurde, und nach dem Filtrieren am Wasserbade eingedampft, wobei ein bedeutender Rückstand an Kalksalz hinterblieb; derselbe wurde unmittelbar der Analyse unterworfen.

0·2945 *g* des sorgfältig ausgepreßten Salzes, bei 110° zur Gewichtskonstanz getrocknet, verloren 0·0735 *g* Krystallwasser und hinterließen geglüht 0·05725 *g* CaO.

Gefunden

24·95% Krystallwasser und 25·90% CaO, auf wasserfreies Salz berechnet.

Berechnet

für $(C_4H_7O_2)_2Ca+5H_2O$	für $(C_4H_7O_2)_2Ca$
23·69%	26·11% CaO

Die an den Kalk getretene Säure war demnach reine Isobuttersäure. Das Ergebnis der Untersuchung läßt sich dahin zusammenfassen, daß bei Einwirkung von Calciumhydroxyd auf Isobutyraldehyd im Rohre bei 150° Oktoglykol und Isobuttersäure entsteht, ebenso auch Isobutylalkohol, jedoch nur in geringerer Menge; Glykol und Säure dürften durch Verseifung des primär gebildeten Oktoglykolisobuttersäureesters entstanden sein.

Eine Wiederholung dieses Versuches, wobei eine viel verdünntere Kalkmilch angewendet und durch 12 Stunden auf 180° erhitzt wurde, ergab ganz dieselben Resultate.

Am Ende dieser Zeilen erfülle ich eine angenehme Pflicht, wenn ich Herrn Hofrat Lieben sowie Herrn Dr. Pomeranz für freundliche Unterstützung bei dieser Untersuchung vielen Dank sage.

Beiträge zur Kenntnis des Baryumuranylacetats und des Bleiuranylacetats, sowie der daraus entstehenden Uranate

von

Josef Zehenter.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Oberrealschule in Innsbruck.

(Vorgelegt in der Sitzung am 3. Dezember 1903.)

Im XXI. Bande der Monatshefte für Chemie (Jahrg. 1900), p. 235 bis 255 wurde über das Verhalten des Uranylacetats und einiger seiner Doppelsalze, nämlich des Kalium-, Natrium- und Ammoniumdoppelsalzes zu Wasser und über die sich dabei bildenden basischen Salze und Polyuranate berichtet. In den folgenden Zeilen sollen nun die Resultate der Wirkung des Wassers auf Baryum- und Bleiuranylacetat, sowie einige andere bei dieser Gelegenheit über diese Salze gemachte Beobachtungen mitgeteilt werden, wobei zu erwähnen ist, daß als Ausgangsmaterial zur Darstellung der früher angegebenen Salze das von der Firma E. Merck in Darmstadt bezogene Uranium aceticum puriss. natronfrei diente.

I. Baryumuranylacetat.

Dieses Salz, welches zuerst Wertheim,[1] dann Rammelsberg[2] beschrieb, wurde durch Zusammenbringen wässeriger Lösungen von Baryum- und Uranylacetat und Eindampfen im Vakuum über Schwefelsäure hergestellt. Zu bemerken ist, daß

[1] Journal für prakt. Chemie, A. F., 29. Bd. (1843), p. 207.

[2] Sitzb. der preuß. Akad. der Wissenschaften, Jahrg. 1884, II, p. 857.

die Lösung stets essigsauer gehalten werden muß, soll nicht bald nach dem Vermischen die Abscheidung eines flockigen Niederschlages eintreten. Stark essigsaure Lösungen können auch auf dem Wasserbade zur Krystallisation abgedampft werden, ohne daß Zersetzung eintritt. Die obigen Forscher stellten für das Baryumuranylacetat die Formel $Ba(C_2H_3O_2)_2+2[UO_2(C_2H_3O_2)_2]+6H_2O$ auf, während hier die Beobachtung gemacht wurde, daß dasselbe im lufttrockenen Zustande nur $3H_2O$ enthält, welche beim Erhitzen auf 200° entweichen. Bei 275°, wo nach Angabe Wertheim's das Krystallwasser austritt, geht bereits eine Zersetzung des Körpers vor sich. Erwähnt muß werden, daß die erhaltenen lufttrockenen, nur 3 Moleküle Krystallwasser enthaltenden Krystalle durchaus nicht verwittert aussahen.

0·5917 *g* lufttrockener Substanz verloren beim Erhitzen auf 200° 0·0275 *g* Wasser; der Rückstand lieferte 0·124 *g* $BaSO_4$ und 0·304 *g* U_3O_8.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $Ba(C_2H_3O_2)_2+2[UO_2(C_2H_3O_2)_2]+3H_2O$	Gefunden
H_2O	4·97	4·65
Ba	12·62	12·32
U	44·01	43·60

Der Rückstand, welcher beim starken Erhitzen zurückbleibt, ist Baryumdiuranat, wie schon von Wertheim festgestellt wurde. Beobachtet konnte bei Wiederholung des Versuches werden, daß das Erhitzen unter gewissen Vorsichtsmaßregeln stattfinden muß, will man einen bei der Analyse stimmenden Körper erhalten. Die Versuche ergaben, daß bei starker Rotglut bereits eine weitergehende Zersetzung des Baryumdiuranates stattfindet, welche sich durch eintretende grünliche Färbung und teilweise Unlöslichkeit des Glührückstandes in Salzsäure zu erkennen gibt. Am geeignetsten erwies sich ein Erhitzen zwischen 300° und schwacher Rotglut.

0·8106 *g* wasserfreien Baryumuranylacetats lieferten beim Erhitzen zur Rotglut 0·5656 *g* Bariumdiuranat, welche 0·178 *g* $BaSO_4$ und 0·44 *g* U_3O_8 ergaben.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $Ba(C_2H_3O_2)_2+2[UO_2(C_2H_3O_2)_2]$	Gefunden
BaU_2O_7...	70·41	69·78

	Berechnet für BaU_2O_7	Gefunden
Ba.....	18·87	18·53
U.....	65·76	66·04

Außer der hier besprochenen Bildungsweise entsteht Baryumdiuranat auch nach Arfvedson,[1] wenn man kochende Lösungen von Uranylchlorid und Baryumchlorid mit Ammoniak im Überschusse versetzt, den entstandenen Niederschlag mit heißem Wasser wäscht, trocknet und glüht, dann nach Berzelius[2] durch Fällung von Uranylnitrat oder Uranylacetat mit überschüssigem Barytwasser und Auswaschen des Niederschlages bis zum Aufhören der Baryumreaktion im Filtrate, ferner nach Kühn[3] durch Kochen von Uranylnitrat mit Barytwasser. Nach Ditte[4] wird krystallisiertes Baryumdiuranat mit ähnlichen Eigenschaften wie das hier erhaltene durch Erhitzen von Uranoxyduloxyd mit Baryumchlorid oder Baryumchlorat bekommen, während es Fischel[5] durch Glühen von Uransäure mit Baryumchlorid erhielt.

Zur Prüfung des Verhaltens des Baryumuranylacetats gegenüber Wasser wurde zunächst eine fünfprozentige Lösung desselben unter Anwendung eines Rückflußkühlers durch 5 Stunden gekocht. Es tritt bald Zersetzung ein, welche sich durch Abscheidung eines schwefelgelben Pulvers zu erkennen gibt. Dasselbe wurde abfiltriert, mit heißem Wasser bis zum Verschwinden der Baryum- und Uranreaktion gewaschen und getrocknet. Aus dem Filtrate konnte bei weiterem Kochen unter obigen Bedingungen keine Ausscheidung mehr erhalten werden.

---

[1] Handb. der anorganischen Chemie von Gmelin, II (1853), p. 613.
[2] Ebenda.
[3] Ebenda.
[4] Comptes rendus, 95. Bd. (1882).
[5] Über Uransäure und deren Salze, Inauguraldissertation, Bern 1889.

Der ausgeschiedene Körper stellt unter dem Mikroskope bei 600facher Vergrößerung eine ziemlich einheitlich aussehende, aus rundlichen Körnchen bestehende Masse dar, welche in Wasser, Alkohol, Kalilauge sowohl in der Kälte als auch in der Wärme fast unlöslich ist, sich hingegen leicht in heißer Essigsäure und in kalter verdünnter Salz- oder Salpetersäure löst.

Die quantitative Analyse ergab folgendes Resultat:

I. 0·9587 *g* lufttrockener Substanz gaben beim Erhitzen auf 130 bis 140° C. 0·0385 *g* H_2O ab, beim weiteren Erhitzen zur schwachen Rotglut traten noch 0·0335 *g*, im ganzen also 0·072 *g* aus. Die getrocknete Substanz lieferte 0·1995 *g* $BaSO_4$ und 0·7379 *g* U_3O_8.

II. 0·4606 *g* lufttrockener Substanz verloren bei 130 bis 140° 0·02 *g*, bei weiterem Erhitzen zur schwachen Rotglut 0·015 *g* H_2O, im ganzen also 0·035 *g*. Die weitere Analyse ergab 0·0961 *g* $BaSO_4$ und 0·354 *g* U_3O_8.

III. Zur Entscheidung, ob der Körper nicht Kohlenstoff enthält, wurde eine Bestimmung desselben durchgeführt. 0·7385 *g* bei 140° getrockneter Substanz gaben 0·0093 *g* CO_2, welche 0·34% C, auf getrocknete Substanz berechnet, entsprechen.

Aus diesen Daten ergibt sich, wenn man vom geringen Gehalt an Kohlenstoff absieht, daß sich ein Baryumtriuranat gebildet hat, welches $4^1/_2$ Moleküle Krystallwasser enthält, von denen $2^1/_2$ bei 140°, der Rest bei schwacher Rotglut entweichen.

In 100 Teilen:

	Berechnet für lufttrockene Substanz $BaU_3O_{10}+4^1/_2H_2O$	Gefunden I.	Gefunden II.
$4^1/_2 H_2O$	7·39	7·51	7·60

Bei 140° entweichen $2^1/_2$ Moleküle H_2O.

	Berechnet für $(BaU_3O_{10}+2H_2O)+2^1/_2H_2O$	Gefunden I.	Gefunden II.
$2^1/_2 H_2O$	4·11	4·02	4·34

Bei weiterem Erhitzen zur Rotglut entweichen 2 Moleküle H_2O.

	Berechnet für $BaU_3O_{10}+2H_2O$	Gefunden I.	Gefunden II.
$2H_2O$	3·43	3·64	3·40

	Berechnet für BaU_3O_{10}	Gefunden I.	Gefunden II.
Ba.....	13·52	13·24	13·29
U	70·73	70·63	70·61

Bei starkem Erhitzen, das über die schwache Rotglut hinausgeht, wird das Baryumtriuranat, ähnlich wie das Baryumdiuranat, weiter zersetzt, was sich auch hier in einer Farbenänderung von Rotgelb in Braun und in der teilweisen Unlöslichkeit in Salzsäure zu erkennen gibt. Die Ausbeute an dem hier beschriebenen Uranate betrug ungefähr die Hälfte des angewendeten Doppelsalzes. Weitere Versuche lehrten, daß auch Lösungen, die nur 1 oder 2% Baryumuranylacetat enthielten, sowie auch Mischungen von wässerigen Lösungen von Baryumacetat und Uranylacetat ohne vorherige Abscheidung des Doppelsalzes beim Kochen Baryumtriuranat liefern. Die Konzentration im letzteren Falle war so gewählt, daß je 5 *g* Uranylacetat in 400 cm^3 Wasser und je 5 *g* Baryumacetat in 100 cm^3 Wasser gelöst wurden und die Mischung desselben dann durch 6 Stunden am Rückflußkühler gekocht wurde.

Ein anderes Resultat ergab das Erwärmen einer wässerigen Lösung von Baryumuranylacetat auf dem Wasserbade unter stetem Ersatze des verdampfenden Wassers. Zu diesem Zwecke wurden 5 *g* des Salzes in 150 cm^3 Wasser gelöst und die klare Lösung auf dem Wasserbade so lange erwärmt, bis die zuerst ziemlich stark sauer reagierende Flüssigkeit neutrale Reaktion zeigte. Die ausgeschiedene goldgelb gefärbte Masse wurde abfiltriert und bis zum Verschwinden der Baryumreaktion mit heißem Wasser ausgewaschen. Eine Uranreaktion zeigte das Filtrat überhaupt nicht, es war also sämtliches Uran in Form des gleich zu beschreibenden Uranates ausgefällt worden.

Nach dem Trocknen zeigte der Rückstand makro- und mikroskopisch dasselbe Aussehen wie Baryumtriuranat, mit

dem er auch in seinen qualitativen Eigenschaften übereinstimmte. Die quantitative Analyse ergab jedoch ein anderes Resultat.

I. 0·4145 *g* lufttrockene Substanz gaben beim Erhitzen auf 140° 0·0165 *g*, beim weiteren Erhitzen zur schwachen Rotglut 0·015 *g*, im ganzen 0·0315 *g* H_2O ab und lieferten 0·1014 *g* $BaSO_4$ und 0·311 *g* U_3O_8.

II. 0·6624 *g* lufttrockener Substanz gaben beim Erhitzen auf 140° 0·028 *g*, beim Erhitzen zur schwachen Rotglut weiter 0·0208 *g*, im ganzen 0·0488 *g* H_2O ab und lieferten 0·1627 *g* $BaSO_4$ und 0·494 *g* U_3O_8.

Aus diesen Zahlen berechnet sich, daß beim Erwärmen einer wässerigen Lösung von Baryumuranylacetat auf dem Wasserbade sich ein Baryumpentauranat von der Formel $Ba_2U_5O_{17}$ oder $2BaO.5UO_3$ mit 8 Molekülen Krystallwasser bildete, von welch letzteren bei 140° $4^1/_2$ Moleküle, der Rest bei schwacher Rotglut fortgehen.

In 100 Teilen:

	Berechnet für lufttrockene Substanz $Ba_2U_5O_{17}+8H_2O$	Gefunden I.	Gefunden II.
$8H_2O$.....	7·63	7·60	7·37

Bei 140° entweichen $4^1/_2$ Moleküle H_2O.

	Berechnet für $(Ba_2U_5O_{17}+3^1/_2H_2O)+4^1/_2H_2O$	Gefunden I.	Gefunden II.
$4^1/_2H_2O$.....	4·29	3·98	4·23

Beim weiteren Erhitzen zur Rotglut entweichen $3^1/_2$ Moleküle H_2O.

	Berechnet für $Ba_2U_5O_{17}+3^1/_2H_2O$	Gefunden I.	Gefunden II.
$3^1/_2H_2O$.....	3·49	3·77	3·28

	Berechnet für $Ba_2U_5O_{17}$	Gefunden I.	Gefunden II.
Ba	15·76	15·58	15·59
U	68·66	68·93	68·34

Zu diesem Ergebnisse ist zu bemerken, daß die analysierten Substanzen von zweierlei Darstellungsweisen herrührten und daß sie auch einen allerdings ganz geringen Gehalt an Kohlenstoff, 0·3% auf lufttrockene Substanz bezogen, zeigten, welcher nicht weiter berücksichtigt wurde.

Die gleiche Verbindung bildet sich, wenn Lösungen von Baryumacetat und Uranylacetat in dem Verhältnisse, wie es dem Doppelsalze entspricht, gemischt und am Wasserbade in oben angegebener Weise erhitzt wurden. Erwärmt man jedoch Gemische von Salzlösungen, in denen Baryumacetat gegenüber dem Uranylacetat im Überschusse vorhanden ist, z. B. im Verhältnisse von 5 : 2, so bildet sich das bereits früher erwähnte Baryumdiuranat.

Ein anderes Resultat als in den bisher besprochenen zwei Fällen wurde wieder erhalten, als eine einprozentige Lösung von Baryumuranylacetat auf dem Wasserbade in einem mit Rückflußkühler verbundenen Kolben durch 4 bis 5 Stunden, also nicht wie bei dem früheren Versuche in einer offenen Schale, erhitzt wurde. Es scheidet sich dabei eine gelbe pulverige Masse aus, welche unter dem Mikroskop einheitlich und krystallinisch aussieht. Bei etwa 600facher Vergrößerung sieht man sechsseitige Blättchen, welche häufig in Bruchstücken auftreten und an den Ecken mehr oder weniger abgerundet erscheinen. Der ausgeschiedene Körper wurde abfiltriert und wie früher mit heißem Wasser gewaschen, bis das Filtrat keine Reaktion auf Baryum und Uran mehr zeigte, worauf er getrocknet wurde.

In seinen qualitativen Eigenschaften stimmte er mit den früher beschriebenen Baryumuranaten überein; die quantitative Analyse ergab folgende Resultate:

I. 0·464 *g* des lufttrockenen Körpers verloren beim Erhitzen auf 110° 0·009 *g* H_2O und beim weiteren Erhitzen zur schwachen Rotglut 0·029 *g*, im ganzen also 0·038 *g*. Die getrocknete Substanz gab 0·088 *g* $BaSO_4$ und 0·362 *g* U_3O_8. Außerdem wurden bei der Verbrennung 0·003 *g* CO_2, entsprechend 0·0008 *g* Kohlenstoff, nachgewiesen.

II. 0·6415 *g* lufttrockener Substanz verloren beim Erhitzen auf 110° 0·0145 *g* und beim weiteren Erhitzen zur

schwachen Rotglut 0·038 *g* H_2O, im ganzen mithin 0·0525 *g*. Die wasserfreie Substanz lieferte 0·122 *g* $BaSO_4$ und 0·498 *g* U_3O_8.

Daraus berechnet sich, von dem sehr geringen Kohlenstoffgehalte abgesehen, daß sich eine Verbindung von der Formel $Ba_2U_7O_{23}+11H_2O$ oder $2BaO.7UO_3+11H_2O$, also ein Baryumheptauranat gebildet hat. Von den 11 Molekülen Wasser treten $2^1/_2$ Moleküle bei 110° aus, der Rest entweicht bei schwacher Rotglut.

In 100 Teilen:

	Berechnet für lufttrockene Substanz $Ba_2U_7O_{23}+11H_2O$	Gefunden I.	Gefunden II.
$11H_2O$.....	7·87	8·19	8·18

Bei 110° treten $2^1/_2$ Moleküle H_2O aus.

	Berechnet für $(Ba_2U_7O_{23}+8^1/_2H_2O)+2^1/_2H_2O$	Gefunden I.	Gefunden II.
$2^1/_2H_2O$.....	1·79	1·94	2·26

Beim weiteren Erhitzen zur Rotglut entweichen $8^1/_2$ Moleküle H_2O.

	Berechnet für $Ba_2U_7O_{23}+8^1/_2H_2O$	Gefunden I.	Gefunden II.
$8^1/_2H_2O$.....	6·20	6·37	6·06

	Berechnet für $Ba_2U_7O_{23}$	Gefunden I.	Gefunden II.
Ba	11·85	12·16	12·19
U	72·29	72·13	71·77

Bemerkt werde, daß die unter I und II analysierten Substanzen von verschiedenen Darstellungsweisen herstammten.

Dieselbe Verbindung von Baryumheptauranat entsteht auch beim Kochen einer sehr verdünnten Lösung des Baryumuranylacetats am Rückflußkühler. Es wurde eine Lösung angewendet, die 0·2% Salz enthielt. Die ausgeschiedene Substanz wurde in gleicher Weise zur Analyse vorbereitet, wie dies früher

ngegeben ist und zeigte auch dasselbe makro- und mikro-kopische Aussehen sowie dieselben qualitativen und quanti-ativen Eigenschaften.

·65 *g* lufttrockener Substanz verloren beim Erhitzen bis zur schwachen Rotglut 0·0512 *g* H_2O und der Rückstand lieferte 0·12 *g* $BaSO_4$ und 0·511 *g* U_3O_8.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $Ba_2U_7O_{23} + 11\,H_2O$	Gefunden
$11\,H_2O$	7·87	7·88

	Berechnet für $Ba_2U_7O_{23}$	Gefunden
Ba	11·85	11·79
U	72·29	72·43

Weitere Beobachtungen wurden über das Verhalten von emischen wässeriger Lösungen von Baryumacetat und Uranyl-cetat beim längeren Stehen im zerstreuten Tageslichte emacht.

Je 7·5 *g* Uranylacetat und 7·5 *g* Baryumacetat wurden in 50 cm^3 Wasser gelöst, die eventuell filtrierten Flüssigkeiten emischt und in einer gut verschlossenen Flasche sich selbst berlassen. Schon nach kurzer Zeit, etwa nach einer Stunde, eigte sich leichtes Opalisieren, nach 2 Stunden trat starke rübung ein und bald schied sich ein reichlicher Niederschlag b. Der zuerst flockige und unter dem Mikroskope amorph ussehende Niederschlag ging nun bei monatelangem Stehen n einen deutlich krystallinischen über und bestand dann bei ntsprechender Vergrößerung aus sehr einheitlich aussehenden, rismenförmigen Krystallen. Dieselben wurden abfiltriert, ein aarmal mit kaltem Wasser, dann mit verdünntem und schließ-ich mit konzentriertem Alkohol so lange gewaschen, bis das iltrat keine Baryum- und Uranreaktion mehr zeigte. Es hatte ic herausgestellt, daß beim Waschen mit Wasser allein eine llmähliche Zersetzung des Körpers vor sich geht, daran kenntlich, daß die Krystallform desselben immer undeutlicher wird und schließlich ganz verloren geht. Der mit Einhaltung

der erwähnten Vorsichtsmaßregel gewaschene Körper wurde dann lufttrocken gemacht, wobei die Krystallform erhalten blieb.

Um eine immerhin mögliche Einwirkung des Lichtes auszuschließen, wurde ein gleicher Versuch mit obigen Lösungen im Dunkeln ausgeführt, wobei jedoch dasselbe Resultat erzielt wurde, daher das Licht keinen Einfluß zu haben scheint.

Der in dem einen und in dem anderen Falle ausgeschiedene Körper ist unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther, Ammoniak, Kalilauge und kalter Essigsäure, leicht löslich in heißer Essigsäure und in verdünnter Salz- und Salpetersäure.

Die quantitative Analyse gab folgendes Resultat:

I. 0·3465 *g* lufttrockener Substanz, welche nach Obigem beim Stehen am Lichte erhalten wurde, verloren beim Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure 0·0315 *g* H_2O; die Elementaranalyse lieferte 0·034 *g* H_2O, 0·048 *g* CO_2 und hinterließ 0·2775 *g* Rückstand, der 0·062 *g* $BaSO_4$ und 0·231 *g* U_3O_8 ergab.

II. 0·4795 *g* des lufttrockenen Körpers, der beim Stehen im Dunkeln erhalten wurde, verloren im Vakuum über Schwefelsäure 0·044 *g* H_2O; die Verbrennung lieferte 0·0462 *g* H_2O, 0·063 *g* CO_2 und 0·385 *g* Rückstand, der weiters 0·087 *g* $BaSO_4$ und 0·318 *g* U_3O_8 ergab.

Es hat sich also in diesen Fällen ein kohlenstoffhaltiger Körper gebildet, der im lufttrockenen Zustande der Formel $BaU_3C_4H_{10}O_{15} + 6^1/_2 H_2O$ entspricht. Die $6^1/_2$ Moleküle Krystallwasser entweichen beim Trocknen im Vakuum.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $BaU_3C_4H_{10}O_{15} + 6^1/_2 H_2O$	Gefunden I.	Gefunden II.
$6^1/_2 H_2O$	9·22	9·09	9·18
	Berechnet für $BaU_3C_4H_{10}O_{15}$	**Gefunden I.**	**Gefunden II.**
Ba	11·91	11·59	11·76
U	62·26	62·25	61·97
C	4·16	4·16	3·95
H	0·88	1·21	1·18
BaU_3O_{10}	88·04	88·10	88·40

Der bei der Verbrennung bleibende Rückstand ist nämlich Baryumtriuranat.

In 100 Teilen:

	Berechnet für BaU_3O_{10}	Gefunden I.	Gefunden II.
Ba	13·52	13·15	13·30
U	70·73	70·67	70·10

Was nun die nähere Zusammensetzung dieses Körpers betrifft, so dürfte hier im vakuumtrockenen Zustande eine Verbindung von Baryumacetat mit Uranoxyd, welche noch 2 Moleküle Wasser enthält, vorliegen, ihr also die aufgelöste Formel $Ba(C_2H_3O_2)_2+3UO_3+2H_2O$ zukommen, wofür folgende Umstände zu sprechen scheinen:

1. Lassen sich beim Erhitzen des von den $6^1/_2$ Molekülen Krystallwasser befreiten Körpers auf 250° tatsächlich noch 2 Moleküle Wasser austreiben, ohne daß eine Zersetzung desselben eintritt, welche sich erst bei höherer Temperatur, von 300° an, durch das Auftreten des Acetongeruches und die Farbenänderung deutlich bemerkbar macht.

0·4488 *g* lufttrockene Substanz gaben beim Trocknen bei 110° 0·0398 *g* H_2O ab (es stellte sich dabei heraus, daß das Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure dem Trocknen an der Luft bei 110° gleichkommt), bei weiterem Erhitzen auf 250° traten noch 0·013 *g* H_2O aus.

In 100 Teilen:

	Berechnet für lufttrockene Substanz $(Ba(C_2H_3O_2)_2+3UO_3+2H_2O)+6^1/_2H_2O$	Gefunden
$6^1/_2H_2O$	9·22	8·87

Bei 250° treten 2 Moleküle H_2O aus.

	Berechnet für $Ba(C_2H_3O_2)_2+3UO_3+2H_2O$	Gefunden
$2H_2O$	3·12	3·19

2. Wurde, wie später gezeigt wird, ein ganz analoger Körper beim Stehenlassen von wässerigen Lösungen von Bleiuranylacetat erhalten.

Ob die bei 250° austretenden 2 Moleküle Wasser als Krystall- oder Konstitutionswasser zu bezeichnen sind, d. h. ob ein Teil des Uranoxyds als Uranylhydroxyd vorhanden ist, läßt sich nicht entscheiden, daher von einer weiteren Angabe abgesehen werden muß.

Das Filtrat von dem hier untersuchten Körper, welches beim weiteren Stehen keinen Absatz mehr bildete, sondern vollkommen klar blieb, gab beim Kochen eine reichliche Ausscheidung, die nach ihren Eigenschaften und ihrer Zusammensetzung als das bereits früher beschriebene, wasserhältige Baryumtriuranat erkannt wurde.

Während, wie eben gezeigt wurde, die Einwirkung der Lösungen von Baryumacetat und Uranylacetat im zerstreuten Tageslichte oder im Dunkeln aufeinander dasselbe Resultat lieferte, war dies nicht mehr der Fall, als die früher erwähnten Lösungen gemischt dem direkten Sonnenlichte ausgesetzt wurden. Es bildeten sich neben dem beschriebenen krystallisierten Körper noch amorphe Massen, welche von ersterem nicht zu trennen waren, daher von einer weiteren Untersuchung Abstand genommen wurde.

II. Bleiuranylacetat.

Dieses Doppelsalz wurde ebenfalls zuerst von Wertheim und später von Rammelsberg in den bereits zitierten Zeitschriften beschrieben. Dargestellt wurde es durch Vermischen der stark essigsauer gehaltenen Lösungen von Bleiacetat und Uranylacetat und Abdampfen der Mischung, wobei sich herausstellte, daß es gleichgültig ist, ob man auf dem Wasserbade oder im Vakuum einengt.

In einem bestimmten Falle wurden z. B. 29 *g* Bleiacetat in 150 cm^3 Wasser unter Zusatz von 10 cm^3 Essigsäure für sich in der Kälte und 33 *g* Uranylacetat in 300 cm^3 Wasser und Zusatz von 15 cm^3 Essigsäure unter schwachem Erwärmen gelöst. Die durch Filtrieren vollständig geklärten Lösungen wurden dann gemischt und von der Mischung die eine Hälfte auf dem Wasserbade, die andere im Vakuum über Schwefelsäure eingeengt, wobei sich in den ausgeschiedenen Krystallen,

aus schwefelgelben, seidenartig glänzenden, häufig zu Büscheln vereinigten Nadeln bestehend, kein Unterschied zeigte.

Die Analyse lieferte folgendes Ergebnis:

I. 0·8351 *g* aus heißem Wasser umkrystallisierter, lufttrockener Substanz gaben beim Trocknen im luftleeren Raum 0·0581 *g* H_2O. Zu schwacher Rotglut erhitzt blieben 0·5525 *g* Rückstand, welche 0·307 *g* U_3O_8 und 0·258 *g* PbS lieferten.

II. 0·6925 *g* im Vakuum umkrystallisierten Doppelsalzes gaben beim Trocknen im luftleeren Raum 0·051 *g* H_2O, lieferten bei der Elementaranalyse 0·101 *g* H_2O, 0·316 *g* CO_2 und 0·4567 *g* Rückstand, der 0·213 *g* PbS und 0·254 *g* U_3O_8 ergab.

Aus diesen Resultaten berechnet sich für die lufttrockene Substanz die Formel $Pb(C_2H_3O_2)_2+UO_2(C_2H_3O_2)_2+3H_2O$.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $Pb(C_2H_3O_2)_2+UO_2(C_2H_3O_2)_2+3H_2O$	Gefunden I.	Gefunden II.
$3H_2O$	7·03	6·96	7·36

	Berechnet für $Pb(C_2H_3O_2)_2+UO_2(C_2H_3O_2)_2$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	13·43	—	13·43
H	1·70	—	1·75
Pb	28·96	28·75	28·75
U	33·52	33·54	33·61
$PbUO_4$	71·43	71·11	71·19

Aus diesen Zahlen geht nun entgegen den Angaben Wertheim's und Rammelsberg's hervor, daß das lufttrockene, aber durchaus nicht verwittert aussehende Salz 3 Moleküle Krystallwasser enthält. Wertheim gibt einen Gehalt von 6, Rammelsberg von 4 Molekülen an. Ferner zeigte sich, daß diese 3 Moleküle Wasser sich bereits im Vakuum verflüchtigen und beim Erwärmen auf 100° eine, wenn auch nur geringe Zersetzung des Salzes eintritt. Die Substanz ändert beim Erhitzen bis zur schwachen Rotglut die Farbe von schwefelgelb

in goldgelb und in rotbraun, bei starker Rotglut scheint weitergehende Zersetzung einzutreten, was sich durch Schwarzfärbung, besonders an den Rändern des Erhitzungsgefäßes, zu erkennen gibt.

Da Wertheim keine näheren Angaben über den beim Erhitzen von Bleiuranylacetat bleibenden Rückstand gibt, sondern ihn als das auf anderem Wege von ihm und anderen dargestellte Bleidiuranat ansieht, so wurde derselbe näher untersucht, wobei sich herausstellte, daß hier ein Bleimonouranat vorliegt, welches bis jetzt noch nicht beschrieben wurde.

Aus den früher angegebenen Zahlen berechnen sich für 100 Teile des Rückstandes:

	Berechnet für $PbUO_4$	Gefunden	
		I.	II.
Pb	40·55	40·43	40·38
U	46·92	47·17	47·21

Das Bleimonouranat stellt eine rotbraune Masse dar, welche unter dem Mikroskope zum Teil noch die Formen des Ausgangsmaterials, zum Teil nur mehr undeutlich krystallinische Struktur erkennen läßt. In kaltem und heißem Wasser, in Alkohol, Äther, Kalilauge und Ammoniak ist das Uranat unlöslich, schwer löslich in kalter Essigsäure, leichter in heißer und in Salpetersäure.

Über das Verhalten der wässerigen Lösung von Bleiuranylacetat unter verschiedenen Verhältnissen wurden nun folgende Beobachtungen gemacht:

Kocht man 0·1prozentige Lösungen des Doppelsalzes längere Zeit unter Anwendung eines Rückflußkühlers, so scheidet sich eine goldgelb gefärbte Masse aus, die, durch das Mikroskop betrachtet, aus kleinen, einheitlich aussehenden Körnchen bestehend erscheint. Dieselbe wurde mit heißem Wasser so lange gewaschen, bis das Filtrat keine Reaktion auf Blei und Uran mehr zeigte, und hierauf getrocknet. Zu Lösungsmitteln verhält sich der Körper ganz gleich wie das früher beschriebene Bleimonouranat. Bei der quantitativen Analyse wurde folgendes Ergebnis erhalten:

523 *g* lufttrockene Substanz verloren beim Erhitzen zur schwachen Rotglut 0·03 *g* H_2O und gaben 0·006 *g* CO_2, welche 0·31% Kohlenstoff, auf lufttrockene Substanz bezogen, entsprechen. Der Rückstand, im Gewichte von 0·493 *g*, lieferte 0·1485 *g* PbS und 0·348 *g* U_3O_8.

Daraus berechnet sich ohne Berücksichtigung des sehr ringen Kohlenstoffgehaltes, daß ein $2^1/_2$ Moleküle Krystallasser enthaltendes Bleidiuranat vorliegt.

In 100 Teilen:

	Berechnet für lufttrockene Substanz: $PbU_2O_7 + 2^1/_2 H_2O$	Gefunden
$^1/_2 H_2O$	5·34	5·74

	Berechnet für wasserfreie Substanz: PbU_2O_7	Gefunden
O	25·93	26·09
.....	60·03	59·92

Auf andere Weise wurde Bleidiuranat von Wertheim[1] urch Digestion von Uranylacetat mit frisch gefälltem Bleirbonat, dann von Arfvedson[2] durch gemeinsame Fällung on Uran- und Bleinitrat mit Ammoniak und von Persoz[3] us Bleiessig und Uranylnitrat dargestellt.

Ein anderes Ergebnis wurde erhalten, als eine einprozentige ösung von Bleiuranylacetat durch längere Zeit am Rückfluß-ühler gekocht wurde. Schon nach kurzer Zeit bildet sich ein tgelber Niederschlag, der nach dem Abfiltrieren, Auswaschen it heißem Wasser und Trocknen unter dem Mikroskope ein nliches Aussehen wie das vorher beschriebene Bleidiuranat igte und auch in den qualitativen Eigenschaften mit demlben übereinstimmte. Die quantitative Analyse, welche mit wei von verschiedenen Darstellungen herrührenden Präparaten us-eführt wurde, lieferte folgendes Resultat:

[1] Journal für prakt. Chemie. A. F., 29. Bd. (1843), p. 207.
[2] Poggendorff's Annalen, *1*, 258.
[3] Ann. Chim. Phys., *56*, 335.

I. 0·4276 *g* lufttrockene Substanz verloren beim Trocknen bis zur schwachen Rotglut 0·021 *g* H_2O. Der Rückstand lieferte 0·13 *g* PbS und 0·2786 *g* U_3O_8.

II. 1·0346 *g* lufttrockene Substanz verloren beim Erhitzen zur schwachen Rotglut 0·0516 *g* H_2O und 0·008 *g* CO_2, letztere 0·21% Kohlenstoff, auf lufttrockene Substanz bezogen, entsprechend. Der Rückstand gab 0·317 *g* PbS und 0·676 *g* U_3O_8.

Von dem geringen Kohlenstoffgehalte abgesehen, ergibt die Analyse Zahlen, welche einem Körper von der Zusammensetzung $Pb_5U_9O_{32} + 10\,H_2O$ oder $5\,PbO.9\,UO_3 + 10\,H_2O$, also einem Bleienneauranat entsprechen.

In 100 Teilen:

	Berechnet für lufttrockene Substanz: $Pb_5U_9O_{32} + 10\,H_2O$	Gefunden I.	Gefunden II.
$10\,H_2O$	4·64	4·91	4·99

	Berechnet für $Pb_5U_9O_{32}$	Gefunden I.	Gefunden II.
Pb	27·94	27·67	27·92
U	58·23	58·17	58·37

Denselben Körper liefern, sowohl beim Kochen am Rückflußkühler, als auch beim bloßen Erwärmen auf dem Wasserbade unter gleichzeitiger Anwendung eines Rückflußkühlers auch konzentriertere Lösungen des Doppelsalzes, etwa bis 5%, davon enthaltend.

Ein von den bisher beschriebenen Bleiuranaten verschiedenes Uranat wurde erhalten, als die wässerige Lösung des Bleiuranylacetats auf dem Wasserbade in einer offenen Schale unter öfterem Ersatz des aus der Lösung verdampfenden Wassers bis zum Verschwinden der sauren Reaktion erwärmt wurde. Die ausgeschiedene Masse wurde bis zum Aufhören der Bleireaktion mit heißem Wasser gewaschen und dann getrocknet. Ihrem Äußeren, sowohl makro- als mikroskopisch und ihren qualitativen Eigenschaften nach stimmt sie mit den anderen Bleiuranaten überein. Bei oberflächlicher Betrachtung

nter dem Mikroskope treten allerdings neben goldgelb gefärbten örnchen auch kompakte gelbe Massen auf, die aber bei ärkerer Vergrößerung sich in obige Körnchen aufzulösen heinen. Zur Analyse wurden absichtlich einerseits Partien ewählt, welche nur sehr geringe Mengen der kompakten assen enthielten, anderseits Teile, die reicher an diesen waren. rotzdem wurden bei der Analyse Zahlen erhalten, welche mitnander Übereinstimmung zeigten.

Das Ergebnis der quantitativen Analyse war:

I. 0·5865 *g* lufttrockene Substanz gaben beim Erhitzen zur schwachen Rotglut 0·0155 *g* H_2O ab; der Rückstand lieferte 0·237 *g* PbS und 0·346 *g* U_3O_8.

II. 0·691 *g* lufttrockene Substanz gaben bei schwacher Rotglut 0·022 *g* H_2O ab; der Rückstand lieferte 0·28 *g* PbS und 0·404 *g* U_3O_8.

Daraus berechnet sich, daß ein Bleipentauranat von der ormel $Pb_4U_5O_{19}+4H_2O$ oder $4PbO.5UO_3+4H_2O$ vorliegt, essen Krystallwasser bei schwacher Rotglut entweicht.

In 100 Teilen:

	Berechnet für lufttrockene Substanz: $Pb_4U_5O_{19}+4H_2O$	Gefunden I.	Gefunden II.
H_2O	3·00	2·64	3·18

	Berechnet für $Pb_4U_5O_{19}$	Gefunden I.	Gefunden II.
b	35·53	35·94	36·23
.....	51·42	51·44	51·26

Aus den mitgeteilten Daten geht hervor, daß die bei der ersetzung von Baryum- beziehungsweise Bleiuranylacetat ebildeten Polyuranate in Bezug auf ihre Zusammensetzung iteinander wenig Übereinstimmung zeigen. Ein ganz ähnlicher örper, wie aus dem Baryumdoppelsalze, bildet sich aber beim te enlassen der wässerigen Lösung des Bleidoppelsalzes im er treuten Tageslichte, nur zeigte sich, daß dabei die Temer tur, nicht aber die Konzentration der Lösung (es wurden p zentige, 5prozentige und 10prozentige Lösungen geprüft)

einen entscheidenden Einfluß ausübt. Am günstigsten für die Bildung des neuen Körpers war die Anwendung einer 5prozentigen Lösung, welche bei einer +5° C. nicht überschreitenden Temperatur stehen gelassen wurde. Die Flüssigkeit bleibt zunächst vollkommen klar, erst nach 4 bis 5 Tagen scheidet sich nach und nach eine bei der Betrachtung mit freiem Auge körnig aussehende, schwefelgelbe Substanz ab, die unter dem Mikroskope aus einheitlichen, prismenförmigen, oft zu Büscheln vereinigten Krystallen zusammengesetzt erscheint.

Die ausgeschiedene Masse wurde abfiltriert, ein paarmal mit kaltem Wasser, dann mit verdünntem und schließlich mit konzentriertem Alkohol gewaschen. Auch hier zeigte sich, wie bei dem beim Baryumuranylacetat beschriebenen Körper, daß längeres Waschen mit Wasser eine Zersetzung hervorruft.

Die quantitative Analyse ergab das folgende Resultat:

I. 0·4383 *g* des lufttrockenen Körpers gaben beim Liegen im Vakuum über Schwefelsäure 0·0176 *g* H_2O ab. Die getrocknete Substanz lieferte bei der Elementaranalyse 0·0405 *g* H_2O, 0·0565 *g* CO_2 und 0·3733 *g* Rückstand, der 0·0811 *g* PbS und 0·291 *g* U_3O_8 gab.

II. 0·4286 *g* lufttrockene Substanz verloren im Vakuum 0·0161 *g* H_2O und lieferten bei der Verbrennung 0·04 *g* H_2O, 0·059 *g* CO_2 und 0·366 *g* Rückstand, der 0·0794 *g* PbS und 0·2864 *g* U_3O_8 ergab.

Der Körper entspricht auf Grund dieser Bestimmungen im lufttrockenen Zustande der Formel $PbU_3C_4H_{10}O_{15} + 3\,H_2O$, welche für $3\,H_2O$ 4·23% verlangt, während 4·02 und 3·76 gefunden wurden.

Für die vakuumtrockene Substanz berechnet sich für 100 Teile:

	Berechnet für $PbU_3C_4H_{10}O_{15}$	Gefunden I.	Gefunden II.
Pb	16·92	16·69	16·70
U	58·74	58·71	58·91
C	3·92	3·66	3·90
H	0·81	1·07	1·08
PbU_3O_{10}	88·72	88·73	88·73

Der Rückstand ist seiner Zusammensetzung nach ein eitriuranat.

In 100 Teilen:

	Berechnet für PbU_3O_{10}	Gefunden I.	Gefunden II.
Pb	19·07	18·81	18·83
U	66·20	66·17	66·42

Die nähere Zusammensetzung des hier analysierten örpers dürfte analog der entsprechenden Baryumverbindung, elche auf ähnliche Weise durch Stehenlassen von Lösungen n Baryum- und Uranylacetat erhalten wurde, sein, also in fttrockenem Zustande der Formel $[Pb(C_2H_3O_2)_2+3UO_3+H_2O]+3H_2O$ entsprechen.

Beim Trocknen im Vakuum ändert der Körper seine Farbe n schwefelgelb in rotgelb, beim Erhitzen bis gegen 200° eten die 2 Moleküle Wasser, die vielleicht als Konstitutionsasser enthalten sind, aus, jedoch findet bereits eine geringe rsetzung statt, die bei höherer Temperatur unter Bildung von eitriuranat vollendet wird. Letzteres stellt einen rotbraunen örper dar, der unter dem Mikroskope die Formen des Ausngsmaterial zeigt und in Wasser, Kalilauge, Ammoniak und lter Essigsäure unlöslich, löslich hingegen in heißer Essigure und Salpetersäure ist.

Die Flüssigkeit, welche vom ausgeschiedenen $Pb(C_2H_3O_2)_2+3UO_3+5H_2O$ abfiltriert wurde, gab beim weiteren Stehen inen Niederschlag mehr, erst als sie am Rückflußkühler f dem Wasserbade erwärmt wurde, schied sich ein Niederhlag ab, der in seiner Zusammensetzung mit dem bereits iher beschriebenen Bleiuranate von der Zusammensetzung $PbO.9UO_3$ gut übereinstimmte.

Wie bereits angegeben, geht die Bildung von $Pb(C_2H_3O_2)_2+3UO_3+5H_2O$ nur bei niedriger Temperatur vor sich; bei öherer Temperatur, und damit sind Temperaturen von 10 bis 0° C. gemeint, bildet sich in der wässerigen Lösung des e ıranylacetats sofort eine Trübung, die immer stärker und ä ter wird und schließlich nach monatelangem Stehen in eine ä erige, undeutlich krystallinische Masse übergeht, welche

sich bei der Untersuchung als ein mit organischer Substanz verunreinigtes Bleidiuranat erwies.

III.

Zum Abschlusse der in der vorliegenden und in der früheren Arbeit[1] über das Uranylacetat und einiger seiner Doppelsalze, sowie über die daraus entstehenden Uranate gebrachten, meist experimentellen Daten soll nun noch eine zusammenfassende Darstellung der wichtigsten Resultate mit den daraus hervorgehenden Schlüssen folgen.

Vorher seien jedoch ein paar Bemerkungen über die Durchführung der Analysen, soweit es die gegenwärtige Arbeit betrifft, gemacht. In den Baryum und Uran enthaltenden Verbindungen wurde aus der salzsauren Lösung zunächst das Baryum als Baryumsulfat entfernt und nach Wegnahme der überschüssigen Säure das Uran nach der Zimmermann'schen Methode als Uranoxyduloxyd (U_3O_8) bestimmt. In ähnlicher Weise wurde in der salpetersauren Lösung der Bleiuranate das Blei als Bleisulfid gefällt und bestimmt und im Filtrate von demselben das Uran in der früher angegebenen Weise. Betreffs des allerdings sehr geringen Gehaltes an Kohlenstoff, den die meisten der untersuchten Uranate aufweisen, ist zu bemerken, daß derselbe in der Art erklärt werden kann, daß bei der Einwirkung des Wassers die Bildung ganz geringer Mengen der auch beim längeren Stehen sich bildenden kohlenstoffhältigen Doppelverbindungen, wie z. B. $Ba(C_2H_3O_2)_2 + 3\,UO_3 + 2\,H_2O$, nicht ganz zu umgehen sein dürfte und trotz des Auswaschens schwer vollständig entfernt werden können. Da es sich aber nur um wirklich geringe Mengen von Kohlenstoff handelt, so kann derselbe wohl vernachlässigt werden, um so mehr als sich diese Beimengung hauptsächlich nur im Krystallwassergehalt der lufttrockenen oder bei 100° oder 140° getrockneten Substanz und nicht in der geglühten Substanz, die ja entschieden frei von Kohlenstoff ist, geltend macht.

Stellen wir nun die erhaltenen Resultate zusammen, so ergibt sich, daß das Uranylacetat durch Wasser in der Weise

[1] Monatshefte für Chemie, XXI. Bd. (1900).

zerlegt wird, daß ein allmählicher Übergang vom neutralen Salze über zwei basische Salze zum Uranylhydroxyd stattfindet, wobei Licht, Temperatur, Konzentration und Druck eine wesentliche Rolle spielen. Die Doppelsalze, welche das Uranylacetat mit Kalium-, Natrium-, Ammonium-, Baryum- und Bleiacetat bildet, werden ebenfalls durch Wasser gespalten, wobei außer Konzentration und Temperatur auch die Art der Erhitzung, mit und ohne Anwendung eines Rückflußkühlers, auf die Zusammensetzung des gebildeten Körpers von Einfluß sein kann.

Es resultiert eine verschiedene Wirkung, je nachdem die abgespaltene Essigsäure zurückgehalten wird oder entweichen kann, die Flüssigkeit also sauer bleibt oder neutral wird.

Die durch die Wasserwirkung erhaltenen Uranate lassen sich nach folgenden Typen ordnen:

$$\begin{array}{rl}
\acute{R}_2O.2UO_3 & \text{(z. B. } PbO.2UO_3\text{)}, \\
\acute{R}_2O.3UO_3 & \text{(z. B. } BaO.3UO_3\text{)}, \\
\acute{R}_2O.4UO_3 & \text{(z. B. } K_2O.4UO_3\text{)}, \\
\acute{R}_2O.5UO_3 & \text{(z. B. } Na_2O.5UO_3\text{)}, \\
\acute{R}_2O.6UO_3 & \text{(z. B. } K_2O.6UO_3\text{)}, \\
2\acute{R}_2O.5UO_3 & \text{(z. B. } 2BaO.5UO_3\text{)}, \\
4\acute{R}_2O.5UO_3 & \text{(z. B. } 4PbO.5UO_3\text{,} \\
2\acute{R}_2O.7UO_3 & \text{(z. B. } 2BaO.7UO_3\text{)}, \\
5\acute{R}_2O.9UO_3 & \text{(z. B. } 5PbO.9UO_3\text{),}
\end{array}$$

wozu dann noch ein nicht durch Wasserwirkung erhaltener Vertreter des Typus $\acute{R}_2O.UO_3(PbO.UO_3)$ kommt.

Diesen Uranaten dürften zum Teile Uransäuren zugrunde liegen, welche sich durch Kondensation zweier oder mehrerer Moleküle Uransäure ableiten lassen, wie man das auch für die analogen Wolframate, Molybdate und Chromate annimmt. Dem Bleidiuranat wird z. B. die Konstitutionsformel

$$\begin{matrix} UO_2 \langle \begin{matrix} O \\ O \end{matrix} \rangle \\ UO_2 \langle \begin{matrix} \diagdown \\ \diagup \end{matrix} \end{matrix} Pb, \quad \text{dem Bleitriuranat} \quad UO_2 \langle \begin{matrix} O.UO_2.O \\ O.UO_2.O \end{matrix} \rangle Pb,$$

dem Kaliumtetrauranat

$$UO_2 \begin{cases} O.UO_2.OK \\ O \end{cases}$$

$$UO_2 \begin{cases} O.UO_2.OK \end{cases}$$

zukommen.

Für $2BaO.5UO_3$, $2BaO.7UO_3$, $4PbO.5UO_3$ und $5PbO.9UO_3$ dürfte es aber auf diesem Wege Schwierigkeiten bereiten, Konstitutionsformeln aufzustellen, es wird dies aber, wenigstens bei den zwei ersten obigen Verbindungen, möglich sein, wenn man nach den Andeutungen Kohlschütter's[1] analog wie bei den entsprechenden Wolframverbindungen vom $W(OH)_6$,[2] vom $U(OH)_6$, der Orthouransäure, ausgeht. Nimmt man an, daß in derselben die Hydroxylwasserstoffe wenigstens zum Teile durch den einwertigen Rest $O.UO_2.OH$ ersetzt sind und gleichzeitig Wasseraustritt stattgefunden hat, so könnte man das $2BaO.5UO_3$ vom theoretischen Hydrat $U \begin{cases} (OUO_2OH)_4 \\ O \end{cases}$ ableiten, für $2BaO.7UO_3$ würde dasselbe

$$U \begin{cases} (O.UO_2OH)_4 \\ O.UO_2 \\ O.UO_2 \end{cases} O$$

zu schreiben sein.

Zu erwähnen ist, daß die hier erhaltenen Uranate sämtlich unter dem Mikroskope, allerdings manchmal erst bei starken Vergrößerungen, krystallinisch erscheinen und auch in Bezug auf Löslichkeitsverhältnisse viel Übereinstimmung zeigen. In der folgenden Tabelle sind die Resultate der hier besprochenen Arbeiten nochmals übersichtlich zusammengestellt, wozu bemerkt werde, daß der Krystallwassergehalt bei den einzelnen Verbindungen nicht angeführt wurde.

Im Anhange an die gemachten Mitteilungen werde erwähnt, daß das Calcium-, Zink- und Silberuranylacetat durch Hydrolyse den früher beschriebenen Uranaten ähnliche Zersetzungsprodukte zu liefern scheinen, die aber bis jetzt nicht näher untersucht wurden.

---

[1] Liebig's Ann., *314*, 334.

[2] Ladenburg, Handwörterbuch der Chemie, XIII, 245, 246.

... ich aus:	$UO_2(C_2H_3O_2)_2$	$K(C_2H_3O_2)+UO_2(C_2H_3O_2)_2$	$Na(C_2H_3O_2)+UO_2(C_2H_3O_2)_2$	$NH_4(C_2H_3O_2)+UO_2(C_2H_3O_2)_2$	$Ba(C_2H_3O_2)_2+2UO_2(C_2H_3O_2)_2$	$Pb(C_2H_3O_2)_2+UO_2(C_2H_3O_2)_2$
Beim Stehenlassen wässeriger Lösungen	$UO_2(C_2H_3O_2)_2+UO_2(OH)_2$	undeutlich krystallinische Abscheidung	deutlich krystallinische Abscheidung	—	$Ba(C_2H_3O_2)_2+3UO_3+2H_2O$	$Pb(C_2H_3O_2)_2+3UO_3+2H_2O$
Beim Kochen konzentrierterer Lösungen am Rückflußkühler	$UO_2(C_2H_3O_2)_2+2UO_2(OH)_2$	$K_2U_6O_{19}$	$UO_2(OH)_2$	$(NH_4)_2U_6O_{19}$	BaU_3O_{10}	$Pb_5U_9O_{32}$
Beim Kochen verdünnter Lösungen am Rückflußkühler	—	—	—	—	$Ba_2U_7O_{23}$	PbU_2O_7
Beim Erwärmen auf dem Wasserbade unter Anwendung eines Rückflußkühlers aus einer einprozentigen Lösung	—	—	—	—	$Ba_2U_7O_{23}$	$Pb_5U_9O_{32}$
Beim Abdampfen auf dem Wasserbade bis zur neutralen Reaktion	$UO_2(C_2H_3O_2)_2+2UO_2(OH)_2$	$K_2U_4O_{13}$	$Na_2U_5O_{16}$	$(NH_4)_2U_6O_{19}$	$Ba_2U_5O_{17}$	$Pb_4U_5O_{19}$

Studien über die quantitative Bestimmung von Schwefelsäure

von

Dr. techn. **Richard Silberberger.**

Aus dem Laboratorium für analytische Chemie an der k. k. Technischen Hochschule in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 5. November 1903.)

Es ist schon lange bekannt, daß die Bestimmung von Schwefelsäure mit Baryumchlorid, insbesonders aber bei Gegenwart von Eisen-Chrom-Aluminium und Kalisalzen keine guten Resultate liefert. Der allgemein üblichen Methode, welche die Schwefelsäure als Baryumsulfat abscheidet, haften eine solche Reihe von Mängeln an, daß die Bestimmung, soll sie Anspruch auf Genauigkeit haben, viel Vorsicht beansprucht.

Die Bestimmung von Schwefelsäure neben Eisen ist von großer praktischer Bedeutung, wo es sich um die Ermittlung des Schwefelgehaltes im Pyrit handelt; die Häufigkeit dieser Bestimmung steht aber in keinem Verhältnis zur Genauigkeit der angewandten Methode und zur schnellen Ausführung derselben.

Bei den zahlreichen chemisch-analytischen Studien, welche auf dem Gebiete der Bestimmung von Schwefelsäure neben Eisen durchgeführt wurden, gebührt nur Jannasch und Richards[1] das Verdienst, angedeutet zu haben, in welcher Form das »mitgerissene« Eisen in das Baryumsulfat übergeht.

Die andern Forscher[2] haben wohl Bedingungen ausfindig gemacht, bei deren Einhaltung diese Komplikationen nicht

[1] Vgl. P. Jannasch, Journal für prakt. Chemie, *39*, 321 bis 334.

[2] Vgl. Küster und Thiel, Zeitschrift für anorgan. Chemie, *19*, 98 bis 103; *22*, 424 bis 444.

eintreten, man hat aber nicht versucht, Verbindungen zu isolieren, welche bei dieser unregelmäßig verlaufenden Fällung auftreten und die Fehlerquellen bedingen.

In der folgenden Arbeit befaßte ich mich zunächst mit dem Studium und der Herstellung solcher Verbindungen, um dann eine Methode auszuarbeiten, welche speziell bei technischen Pyritanalysen rasch und genau durchführbar ist.

I. Teil.

Darstellung der Aluminiumschwefelsäure.

Auf Grund der verschiedenartigsten Versuchsbedingungen ergab sich für diesen Körper nachstehende Darstellungsart. 5 *g* feingepulvertes Aluminiumsulfat werden in einem weithalsigen Rundkolben mit 50 cm^3 konzentrierter Schwefelsäure übergossen. Nach längerem Digerieren in der Kälte erhält man eine Lösung des Salzes in der konzentrierten Schwefelsäure.

Der Kolben wird unter häufigem Umschwenken vorsichtig über freier Flamme erhitzt, solange bis ein weißer voluminöser Niederschlag sich abscheidet. Um die überschüssige freie Schwefelsäure zu entfernen, läßt man nach dem Erkalten in die Flüssigkeit unter Kühlung tropfenweise Äther einfließen; der Niederschlag kann nun leicht abgesaugt werden. Man wäscht mit 20 cm^3 Äther nach und trocknet den Niederschlag auf Ton über Schwefelsäure im Vakuumexsikkator.

Die Analyse der getrockneten Substanz ergab folgende Werte:

0·1875 *g* Substanz ergaben 0·3429 *g* $BaSO_4$;
0·2013 *g* » » 0·3706 *g* $BaSO_4$;
0·2312 *g* » » 0·0313 *g* Al_2O_3;
0·3 01 *g* » » 0·0456 *g* Al_2O_3;
0·3 31 *g* » » 0·0754 *g* H_2O.

Die Wasserbestimmung wurde durch mäßiges Erhitzen der Substanz mit Bleioxyd durchgeführt.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $Al_2O_8\,6\,SO_3\,10\,H_2O$	Gefunden I.	Gefunden II.
Al_2O_3	13·38	13·56	13·41
SO_3.....	62·99	62·70	62·58
H_2O	23·63	23·36	—

Atomverhältnis: 1 : 5·96 : 9·86.

Aus diesem Atomverhältnisse läßt sich die Konstitution der Aluminiumschwefelsäure durch folgende Formel ausdrücken:

$$Al\begin{cases}SO_4H\\SO_4H\\SO_4H\end{cases}$$

$$Al\begin{cases}SO_4H\\SO_4H\\SO_4H\end{cases} + 7\,H_2O.$$

Sie bildet ein wasserlösliches weißes Pulver, das, an feuchter Luft liegen gelassen, sich rasch zersetzt.

In wässeriger Lösung zerfällt sie ziemlich bald in Aluminiumsulfat und Schwefelsäure.

Wir haben es hier mit einer komplexen Verbindung zu tun, deren komplexes Aluminiumschwefelsäureanion $Al(SO_4)_3'''$ ist.

Schon Recoura[1] hat verschiedene komplexe Chromschwefelsäuren aus Chromsulfat und Schwefelsäure hergestellt. Es war schon lange bekannt, daß Chromsalzlösungen, die im gewöhnlichen Zustande eine violette Färbung besitzen, beim Erwärmen ihre Farbe ändern, indem sie grün werden. Wenn eine Lösung der grünen Verbindung abgedampft wird, so erhält man einen dunkelgrünen Sirup von klebriger Beschaffenheit.

Die Natur der beschriebenen Farbenveränderungen bildeten Gegenstand der zahlreichsten Forschungen. Recoura fand schließlich auf Grund seiner Untersuchungen, daß innerhalb der Grenzen einer mäßigen Konzentration die grüne Lösung

[1] Vgl. Ann. de Phys. et de Chim., 494; Comptes rendus, *116*, 1367.

ein Molekül freier Schwefelsäure für je zwei Moleküle des früheren Chromsulfats enthält. Auf Grund dieser Untersuchungen nahm Recoura an, daß der Prozeß auf Abspaltung von Schwefelsäure beruht und daß hiebei grüne komplexe Chromschwefelsäuren entstehen. Aus einer grünen Lösung des Sulfats konnte Recoura nur ein Drittel der Schwefelsäure durch Baryumchlorid direkt fällen.

Th. W. Richards[1] gibt für diese Erscheinung eine andere Erklärung an, indem er sagt:

»Im Maße als durch die fortschreitende Hydrolyse des normalen violetten Chromsalzes Säure freigemacht wird, muß durch eben diese Säure zum Teile Chromschwefelsäure gebildet werden. Es muß also etwa die folgende Reaktion stattfinden:

$$Cr_2(SO_4)_3 + H_2O \rightleftarrows Cr\begin{matrix}SO_4\\OH\end{matrix} + H.Cr(SO_4)_2$$

Diese Schreibweise stimmt mit der quantitativen Beobachtung Recoura's überein, der gefunden hat, daß nur ein Drittel der Schwefelsäure sofort fällbar sei.

Anschließend an diese Untersuchungen hat nun Recoura verschiedene komplexe Chromschwefelsäuren isoliert, für die er folgende Darstellungsmethode angibt:[2]

Man erwärmt eine Lösung von einem Molekül violettem Chromsulfat mit einem Molekül Schwefelsäure auf dem Wasserbade und erhitzt die hinterbliebene Masse mehrere Tage lang auf 110 bis 120°. Man erhält auf diese Art die Chromschwefelsäure $[Cr_2 4SO_4]H_2 + n\,H_2O$, deren Wassergehalt mit der Dauer des Erhitzens variiert.

In analoger Weise stellt Recoura die Chromdi- und Chromtrischwefelsäure dar, indem er zwei, beziehungsweise drei Moleküle Schwefelsäure anwendet.

Alle drei Säuren sind wasserlösliche grüne Pulver, die in wässeriger Lösung ziemlich rasch in Schwefelsäure und Chromsulfat zerfallen.

---

[1] Zeitschrift für anorgan. Chemie, *23*, 387.

[2] Comptes rendus, *116*, 1367.

Belegzahlen für die dargestellten Verbindungen sind nicht angegeben.

An dem Umstande, daß beim Erhitzen von Chromsulfat und Schwefelsäure komplexe Chromschwefelsäuren entstehen, ist wohl nicht zu zweifeln. Wenn aber Recoura Chromsulfat und Schwefelsäure in bestimmten Verhältnissen mengt und das Gemenge auf 120° erhitzt, also auf eine Temperatur, wo Schwefelsäure sich nicht verflüchtigen kann, so wird man leicht einsehen, daß das Verhältnis von Chromsulfat und Schwefelsäure immer aufrecht erhalten bleiben muß und man auf diese Art nicht zu analysenreinen Substanzen gelangen und dieses Mischprodukt kein chemisches Individuum nennen kann.

Ich habe nun versucht, analog der Darstellungsart der Aluminiumschwefelsäure, die Chromschwefelsäure herzustellen. 5 *g* Chromoxydsulfat wurden mit 50 cm^3 konzentrierter Schwefelsäure übergossen und die Mischung vorsichtig über freier Flamme erhitzt, bis sich ein roter Niederschlag gebildet hatte. Um die überschüssige freie Schwefelsäure zu entfernen, wurde in den Kolben unter Kühlung tropfenweise Äther einfließen gelassen.

Nach Absaugen des Niederschlages wurde derselbe mit 20 cm^3 Äther gewaschen und auf Ton über Schwefelsäure getrocknet. Auf diese Art wurde ein rotviolett gefärbtes, leicht zersetzliches Pulver erhalten, welches in Wasser, Salzsäure und Schwefelsäure vollständig unlöslich war.

Analyse. Ein Teil der Substanz wurde mit Natriumcarbonat aufgeschlossen, die Schmelze mit Wasser ausgelaugt, mit Salzsäure angesäuert und die stark salzsaure Lösung mit Alkohol reduziert. Aus der Lösung wurde das Chrom als Hydroxyd durch Zusatz von Ammoniak gefällt, abfiltriert und nach dem Auswaschen im Filtrate die Schwefelsäure wie üblich bestimmt.

Für die Chrombestimmung wurde eine gewogene Menge der Substanz in einem Platintiegel erst vorsichtig über einer Flamme erhitzt, schließlich stärker geglüht bis zum konstanten Gewicht.

Nachstehend die Analysenresultate.

0·5040 *g* Substanz ergaben 0·1266 *g* Cr_2O_3.
0·3812 *g* » » 0·0961 *g* Cr_2O_3.
0·2501 *g* » » 0·3374 *g* $BaSO_4$.
0·4429 *g* » » 0·5997 *g* $BaSO_4$.

In 100 Teilen:

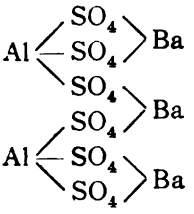
	Gefunden	
Cr_2O_3	25·11	25·21
SO_3	46·20	46·43

Atomverhältnis: 1 : 35·5.

Aus diesen Zahlen läßt sich keine Formel für die Chromschwefelsäure ermitteln; vielmehr zeigt das Atomverhältnis an, daß der erhaltene Körper mit einer von Traube und Schrötter erhaltenen Verbindung identisch ist.[1] Diese Forscher erhielten nämlich durch Erhitzen von Chromoxydhydrat mit Vitriolöl das »unlösliche rote schwefelsaure Chromoxyd«.

Die Chromschwefelsäure konnte also nicht auf analoge Art dargestellt werden wie die Aluminiumschwefelsäure und führten auch die Versuche, durch Erhitzen von Ferrisulfat mit konzentrierter Schwefelsäure die Eisenschwefelsäure zu erhalten, nicht zum Ziele.

Es wurde nun versucht, das Baryumsalz der Aluminiumschwefelsäure herzustellen, welchem entsprechend der Säure die Zusammensetzung



zukommen müßte.

Zur Darstellung dieses Salzes wurde zu einer konzentrierten Lösung von Aluminiumsulfat, die eine entsprechende Menge freier Schwefelsäure enthielt, eine solche von Baryumchlorid zugefügt.

[1] Ann. Pharm., *66*, 87.

Verwendet wurden:

5 *g* Aluminiumsulfat,
1·2 cm^3 konzentrierte Schwefelsäure,
5 *g* Baryumchlorid.

Beim Versetzen der Lösung von Aluminiumsulfat und Schwefelsäure mit Baryumchlorid fällt sofort ein weißer krystallinischer Niederschlag zu Boden, der trocken abgesaugt und auf Ton über Schwefelsäure getrocknet wird. Man erhält so ein weißes zersetzliches Pulver, welches in konzentrierter Schwefelsäure löslich ist.

Analyse. Hiezu wurde ein Teil des Salzes mit Natriumcarbonat aufgeschlossen und im Wasserauszug der Schmelze die Schwefelsäure durch Fällen mit Baryumchlorid bestimmt. Der Rückstand wurde in heißer verdünnter Salzsäure gelöst, das Aluminium als Hydroxyd mit Ammoniak gefällt und im Filtrate das Baryum durch Fällung mit verdünnter Schwefelsäure bestimmt.

I. 0·5051 *g* Substanz ergaben 0·0395 *g* Al_2O_3.
0·5051 *g* » » 0·4719 *g* $BaSO_4$.
0·5051 *g* » » 0·3958 *g* $BaSO_4$.
II. 0·5157 *g* » » 0·0386 *g* Al_2O_3.
0·5157 *g* » » 0·4844 *g* $BaSO_4$.
0·5157 *g* » » 0·4019 *g* $BaSO_4$.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Atomverhältnis
	I.	II.	
Al_2O_3	7·84	7·49	1
SO_3	32·04	32·21	5·3
BaO	51·41	51·22	4·2

Aus diesen Zahlen läßt sich, wie ersichtlich, keine Formel ableiten. Vielmehr muß man annehmen, daß dieses Salz ein Zersetzungsprodukt der Baryumaluminiumschwefelsäure ist. Diese zerfällt nämlich bei der Darstellung teilweise in Baryumsulfat und Aluminiumsulfat; letzteres geht in Lösung, während der schwefelsaure Baryt das Baryumsalz der Aluminiumschwefelsäure verunreinigt.

Es wurde nun auf analoge Art versucht, das Baryumsalz der Chromschwefelsäure herzustellen.

Zur Darstellung dieses Salzes wurde zu einer konzentriert wässerigen Lösung von Chromsulfat, der freie Schwefelsäure zugesetzt war, eine solche von Baryumchlorid zugesetzt.

Verwendet wurden:

5 *g* Chromsulfat,
3·5 *g* Baryumchlorid und
1 cm^3 konzentrierte Schwefelsäure.

Beim Versetzen der Lösung von Chromsulfat und Schwefelsäure mit Baryumchlorid erhält man einen grünen pulverigen Niederschlag, der sofort abgesaugt und im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure vollends getrocknet wird.

Man erhält ein grünes zersetzliches Pulver, welches in konzentrierter Schwefelsäure löslich ist.

Analyse. Ein Teil des Salzes wurde mit Natriumcarbonat unter Zusatz von wenig Natriumchlorat aufgeschlossen und die Schmelze mit Wasser ausgelaugt. Im Wasserauszuge wurde nach Abscheidung des Chroms und Reduktion der sauren Lösung mit Alkohol die Schwefelsäure wie üblich mit Baryumchlorid bestimmt. Der Rückstand wurde in heißer verdünnter Salzsäure gelöst und das Baryum als Baryumsulfat mit verdünnter Schwefelsäure gefällt.

Die Chrombestimmung wurde jodometrisch durchgeführt. Hiezu wurde ein Teil des Salzes mit Natriumcarbonat aufgeschlossen, die Schmelze in verdünnter Schwefelsäure gelöst und nach Zugabe von Jodkalium und Stärkekleister mit Natriumthiosulfat titriert.

Der Titer dieser Lösung wurde mit einer Permanganatlösung von bekanntem Gehalte gestellt.

I. 0·4927 *g* Substanz ergaben 0·5190 *g* $BaSO_4$.
0·4927 *g* » » 0·3351 *g* $BaSO_4$.
0·3041 *g* » verbrauchten 7·1 cm^3 $^n/_{10}$ Thiosulfatlösung.

I 0·3740 *g* Substanz ergaben 0·3951 *g* $BaSO_4$.
)·3740 *g* » » 0·2534 *g* $BaSO_4$.

0·2591 *g* Substanz verbrauchten 6·23 *cm*³ $^n/_{10}$ Thiosulfatlösung. 1 *cm*³ $^n/_{10}$ Thiosulfatlösung entspricht 0·0024997 *g* Cr_2O_3.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Atomverhältnis
	I.	II.	
Cr_2O_3	5·92	6·01	1
SO_3	36·11	36·23	11·5
BaO	44·70	44·53	7·4

Aus diesen Analysenzahlen kann jedoch keine plausible Formel abgeleitet werden. Wie aus dem Atomverhältnisse zu ersehen ist, ist der Niederschlag durch Baryumsulfat verunreinigt, welches bei der Dissoziation der komplexen Baryumchromschwefelsäure in Chromsulfat und schwefelsauren Baryt, beim Niederschlage verblieben ist.

Um diese Dissoziation zu verhindern, wurden beim nächsten Versuche die fünffache Menge Chromsulfat auf die gleiche Menge Baryumchlorid und Schwefelsäure verwendet. Sonst waren die Versuchsbedingungen die gleichen wie früher. Die Analyse des auf diese Art erhaltenen grünen Niederschlages wurde auf dieselbe Art wie oben angegeben durchgeführt.

I. 0·3555 *g* Substanz verbrauchten 9·25 *cm*³ $^n/_{10}$ Thiosulfatlösung.
0·3977 *g* Substanz ergaben 0·4204 *g* $BaSO_4$.
0·3977 *g* Substanz ergaben 0·2628 *g* $BaSO_4$.

II. 0·2638 *g* Substanz verbrauchten 6·9 *cm*³ $^n/_{10}$ Thiosulfatlösung.
0·2463 *g* Substanz ergaben 0·1635 *g* $BaSO_4$.

In 100 Teilen:

	Gefunden	
	I.	II.
Cr_2O_3	6·50	6·53
SO_3	36·25	—
BaO	43·43	43·61

Trotz des großen Überschusses an Chromsulfat wurde ein Salz erhalten, welches mit geringer Abweichung die gleichen Analysenresultate ergab wie früher.

Unter den wechselndsten Versuchsbedingungen gelang es mir nicht, aus konzentriert wässeriger Lösung das reine Baryumsalz der Aluminium- und Chromschwefelsäure zu erhalten. Vielmehr war der so erhaltene Körper immer durch Baryumsulfat verunreinigt, welches bei der Dissoziation der komplexen Verbindungen in Aluminium- und Chromsulfat einerseits und Baryumsulfat anderseits, beim Niederschlage verblieben ist.

Die Existenz der von mir dargestellten Aluminiumschwefelsäure gestattet, das Wesen der verunreinigten Niederschläge, welche bei der Fällung von Schwefelsäure neben Eisen entstehen, zu ergründen.

Schon Küster und Thiel[1] gaben als die das Baryumsulfat verunreinigende Substanz das Baryumsalz der Ferrischwefelsäure an, welcher Substanz sie die Formel $Ba[Fe(SO_4)_2]_2$ zuschreiben.

Zur Begründung derselben führt Küster und Thiel nur die Analogie mit dem Chrom an, welche bei den ähnlichen Eigenschaften der Chrom- und Eisensalze wohl ziemlich zutreffend ist, aber nur dann Anwendung finden dürfte, wenn die von Recoura hergestellten komplexen Chromschwefelsäuren genauer identifiziert wären. Dies ist aber, wie ich früher bei der Besprechung der Darstellungsmethode dieser Verbindungen angegeben habe, nicht der Fall. Vielmehr ist anzunehmen, daß, entsprechend der Aluminiumschwefelsäure, der den Niederschlag verunreinigenden Substanz die folgende Zusammensetzung zukommt:

$$Fe\begin{cases}SO_4\\SO_4\\SO_4\end{cases}Ba \qquad Fe\begin{cases}SO_4\\SO_4\\SO_4\end{cases}Ba.$$

[1] Zeitschrift für anorgan. Chemie, *22*, 437.

Jannasch[1] hat auf Grund eingehender experimenteller Untersuchungen nachgewiesen, daß der eisenhältige rote Baryumsulfatniederschlag beim Glühen SO_3 abgibt, während die dem entweichenden SO_3 äquivalente Menge Fe_2O_3 im Niederschlage zurückbleibt.

Obige Annahme ist mit dieser Tatsache übereinstimmend:

$$\left.\begin{matrix} & SO_4 \\ Fe & SO_4 \\ & SO_4 \end{matrix}\right\rangle Ba \qquad \left.\begin{matrix} SO_4 \\ Fe \\ SO_4 \end{matrix}\right\rangle Ba = 3\,BaSO_4 + Fe_2O_3 + 3\,\overrightarrow{SO_3}.$$

Die Bildung der komplexen Ferrischwefelsäure und des Baryumsalzes sind also Ursache zweier Fehlerquellen bei der Bestimmung von Schwefelsäure neben Eisen.

Ein Teil der Schwefelsäure wird nicht gefällt, sondern bleibt als komplexe Ferrischwefelsäure in Lösung, während das Baryumsalz, welches beim Glühen mehr SO_3 abgibt als Eisenoxyd zurückbleibt, den Niederschlag verunreinigt und so zur Quelle bedeutender Verluste wird.

II. Teil.

Herstellung von Verbindungen, welche bei der Fällung von Schwefelsäure neben Kalisalzen störend auftreten.

Bei der Bestimmung von Schwefelsäure neben viel Alkali erhält man meist viel zu hohe Resultate.

Der mit Alkali stark verunreinigte Niederschlag schmilzt mitunter beim Glühen und läßt sich durch Auskochen mit Salzsäure nicht vollständig reinigen.

Bei den nun folgenden Versuchen wurden die Verbindungen isoliert, welche bei dieser unregelmäßig verlaufenden quantitativen Fällung störend auftreten.

[1] Journal für prakt. Chemie, *39*, 321 bis 334.

1.

Zu einer konzentrierten wässerigen Lösung von 3 *g* Kaliumsulfat und 2 *g* Kaliumnitrat wurde eine solche von 4·5 *g* Baryumnitrat zugesetzt und der ausfallende weiße Niederschlag trocken abgesaugt und auf Ton über Schwefelsäure völlig getrocknet. Man erhält ein weißes zersetzliches Salz, welches sich in konzentrierter Schwefelsäure leicht löst.

Analyse. Hiezu wurde ein Teil mit Natriumcarbonat aufgeschlossen und in der wässerigen Lösung der Schmelze wie üblich die Schwefelsäure, im Rückstande das Baryum bestimmt.

Eine andere Portion des Salzes wurde für die Bestimmung von Kalium in wenig konzentrierter Schwefelsäure gelöst, das Baryumsulfat durch Verdünnen mit Wasser gefällt und filtriert. Die Lösung, welche nur Kaliumsulfat enthält, wurde in einer Platinschale eingedampft, die Schwefelsäure abgeraucht und der Rückstand nach wiederholter Reinigung als Kaliumsulfat gewogen.

Die Stickstoffbestimmung wurde nach der Methode von Fortmann[1] elektrolytisch durchgeführt; hiezu wurde das Salz in einer Platinschale mit Wasser aufgeschlemmt, eine gewogene Menge Kupfersulfat und 10 cm^3 titrierter $^n/_2$ H_2SO_4 zur Bindung des enstehenden Ammoniaks zugefügt und in der Wärme mit 0·6 Ampère elektrolysiert.

Der Überschuß der $^n/_2$ H_2SO_4 wurde mit $^n/_4$ NH_3 unter Zusatz von Methylorange als Indikator zurücktitriert.

Nachstehend die Analysenresultate.

I. 0·355 *g* Substanz ergaben 0·2846 *g* $BaSO_4$.
0·355 *g* » » 0·2886 *g* $BaSO_4$.
0·3728 *g* Substanz ergaben 0·0604 *g* K_2SO_4.
0·649 *g* Substanz, 0·215 *g* $CuSO_4$ und 10 cm^3 $^n/_2$ H_2SO_4 wurden elektrolysiert. Zum Zurücktitrieren wurden 8·4 cm^3 NH_3 ($^n/_4$) verwendet.

II. 0·4012 *g* Substanz ergaben 0·3234 *g* $BaSO_4$.
0·4012 *g* » » 0·3249 *g* $BaSO_4$.
0·4016 *g* » » 0·0660 *g* K_2SO_4.

[1] Berl. Ber., 1890, 2798.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $Ba<\begin{matrix}NO_3\\SO_4\end{matrix}$ $Ba<SO_4K$	Gefunden I.	Gefunden II.
SO_4	33·86	32·99	33·17
Ba	48·31	47·86	47·67
K	6·89	7·28	7·38
NO_3	10·93	11·0	—

Um mit Sicherheit obige Formel annehmen zu können, wurde das Salz ein zweitesmal dargestellt; es wurde die doppelte Menge Kaliumsulfat auf die gleiche Menge Kaliumnitrat und Baryumnitrat verwendet. Sonst waren die Versuchsbedingungen die gleichen wie früher. Die Analyse des erhaltenen Salzes führte zu nachstehenden Werten:

I. 0·2943 *g* Substanz ergaben 0·2465 *g* $BaSO_4$.
0·2943 *g* » » 0·2388 *g* $BaSO_4$.
0·2956 *g* » » 0·0460 *g* K_2SO_4.
0·9196 *g* Substanz und 0·2412 *g* $CuSO_4$ wurden mit 10 cm^3 $^n/_2$ H_2SO_4 elektrolysiert und 7·6 cm^3 $^n/_4$ NH_3 zum Zurücktitrieren verbraucht.

II. 0·315 *g* Substanz ergaben 0·2535 *g* $BaSO_4$.
0·3358 *g* Substanz ergaben 0·0533 *g* K_2SO_4.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $Ba<\begin{matrix}NO_3\\SO_4\end{matrix}$ $Ba<SO_4K$	Gefunden I.	Gefunden II.
SO_4	33·86	34·46	34·20
Ba	48·31	47·77	—
K	6·89	7·04	7·13
NO_3	10·93	10·57	—

Die auf beide Arten der Darstellung gewonnenen Resultate stimmen mit der angenommenen Formel genügend überein, um dieselbe als bewiesen betrachten zu können und bestätigen das Vorliegen einer Verbindung von der Zusammensetzung:

$$1. \quad \begin{matrix} Ba < NO_3 \\ \quad\ SO_4 \\ Ba < SO_4K. \end{matrix}$$

Diese Verbindung, welche in wässeriger Lösung nur teilise dissoziiert ist, bildet die Verunreinigung des Baryumlfatniederschlages, wenn man Schwefelsäure bei Gegenwart n viel Kaliumnitrat mit Baryumnitrat fällt.

0·8421 *g* dieses Salzes wurden mit 100 *cm*³ Wasser und *cm*³ verdünnter Salzsäure ausgekocht, abfiltriert und im trate eine Kalibestimmung durchgeführt.

8421 *g* Substanz ergaben 0·0375 *g* K_2SO_4, entsprechend 2% K.

Aus diesem Resultate ist zu ersehen, daß diese komplexe rbindung in wässeriger Lösung nur teilweise dissoziiert ist, ist aber gleichzeitig zu erkennen, daß die bisher angewenten Reinigungsmethoden bei den durch Alkali verunreinigten ryumsulfatniederschlägen, welche zu diesem Zwecke mit rdünnter Salzsäure ausgekocht wurden, nicht zum Ziele ren.

Auf diese Art ist wohl ein Teil, aber nur der 3·45te Teil s Alkalis zu entfernen.

2.

Bei den nun folgenden Versuchen wurde die Verbindung liert, welche bei der Fällung von Kailumsulfat mit Baryumlorid bei Gegenwart von Kaliumchlorid störend auftreten. ergaben das interessante Resultat, daß dieser Verbindung e andere Konstitutionsformel zugrunde liegt als der vorigen.

Zu einer konzentrierten Lösung von 3 *g* Kaliumsulfat und Kaliumchlorid wurde in der Kälte eine solche von 4·2 *g* ryumchlorid zugefügt, der weiße Niederschlag trocken absaugt und auf Ton über Schwefelsäure völlig getrocknet.

Analyse. Hiezu wurde ein Teil der Substanz mit Natriumrbonat aufgeschlossen und die Schwefelsäure sowie das ry im wie früher bestimmt.

Für die Chlorbestimmung wurde eine andere Portion des Salzes aufgeschlossen und im Wasserauszuge der Schmelze das Chlor als Silberchlorid bestimmt. Die Analyse ergab das Vorliegen folgender Substanz:

$$Ba\begin{cases}Cl\\SO_4\end{cases}\quad Ba\begin{cases}SO_4\\SO_4K\end{cases}$$

und führte zu folgenden Werten:

I. 0·3559 *g* Substanz ergaben 0·3280 *g* $BaSO_4$.
0·3559 *g* » » 0·3182 *g* $BaSO_4$.
0·4417 *g* » » 0·0825 *g* AgCl.
0·4536 *g* » » 0·0472 *g* K_2SO_4.
II. 0·3651 *g* » » 0·3366 *g* $BaSO_4$.
0·4417 *g* » » 0·3963 *g* $BaSO_4$.
0·4010 *g* » » 0·0431 *g* K_2SO_4.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.
SO_4	37·18	38·01	37·94
Ba	53·18	52·63	52·81
Cl	4·57	4·62	—
K	5·09	4·68	4·83

Für die zweite Darstellung dieses Salzes kamen zur Anwendung:

6 *g* Kaliumsulfat,
9 *g* Kaliumchlorid,
4 *g* Baryumchlorid.

Sonst waren die Versuchsbedingungen die gleichen wie früher.

Die Analyse führte zu folgenden Werten:

I. 0·4143 *g* Substanz ergaben 0·3790 *g* $BaSO_4$.
0·4143 *g* » » 0·3717 *g* $BaSO_4$.
0·3972 *g* » » 0·0684 *g* AgCl.
0·4265 *g* » » 0·0495 *g* K_2SO_4.

II. 0·3972 *g* Substanz ergaben 0·3572 *g* $BaSO_4$.
0·4357 *g* » » 0·0495 *g* K_2SO_4.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.
SO_4	37·18	37·64	—
Ba	53·18	52·82	52·94
Cl	4·57	4·26	—
K	5·09	5·21	5·10

Die Analysen dieser auf zweifache Art dargestellten Verbindung charakterisieren dieselbe hinlänglich als ein Salz von der Zusammensetzung:

2. $Ba\begin{cases} Cl \\ SO_4 \end{cases}$ $Ba\begin{cases} SO_4 \\ SO_4K. \end{cases}$

Ein Vergleich der Analysenresultate der Verbindungen 1 und 2 ergibt, daß letztere einen geringeren Kaligehalt hat als erstere, aber mehr Schwefelsäure und Baryum enthält. Hieraus ist der Schluß zu ziehen, daß bei der Fällung von Kaliumsulfat mit Baryumnitrat bei Gegenwart von Kaliumnitrat der Fehler höher ausfallen wird als bei der Fällung von Schwefelsäure mit Baryumchlorid bei Gegenwart von Kaliumchlorid, indem im ersteren Falle der zu wägende Niederschlag eine größere Verunreinigung enthalten wird.

Diese Tatsache ist übrigens längst bekannt und wird man in allen analytischen Lehrbüchern die Vorschrift finden, Nitrate oder Salpetersäure vor der Fällung der Schwefelsäure durch wiederholtes Eindampfen der Lösung mit Salzsäure zu entfernen. Begründen läßt sich dies aber erst mit dem Studium der beiden oben hergestellten Verbindungen, deren Konstitutionsformeln diesen Schluß leicht ermöglichen und das vorhandene Tatsachenmaterial bestätigen.

Zum Schlusse will ich die Resultate der Untersuchungen über die Bestimmung der Schwefelsäure neben Alkali zusammenfassen:

1. Fällt man Schwefelsäure neben Alkalisalzen, so gehen die Verbindungen 1 und 2 in den Niederschlag über.

2. Das Gewicht des bei derartigen Analysen ausgewogenen Baryumsulfats fällt zu hoch aus und ändert sich auch nach dem Glühen desselben nicht.

3. Die Verunreinigung des Niederschlages ist bei der Fällung von Schwefelsäure neben Kaliumnitrat größer als bei der Fällung derselben neben Kaliumchlorid.

4. Die Verbindungen 1 und 2 sind in wässeriger Lösung nur teilweise dissoziiert; die auf diese Art verunreinigten Baryumsulfatniederschläge können deshalb durch Auskochen mit verdünnter Salzsäure nicht gereinigt werden, weil auf diese Art nur ein Drittel Alkali entfernt werden kann.

Vielmehr können die Verunreinigungen entfernt werden durch Lösen des Niederschlages in konzentrierter Schwefelsäure und nachherigem Verdünnen mit viel Wasser. Hiebei geht das Alkali als Sulfat in Lösung und reines Baryumsulfat scheidet sich ab.

Nicht unerwähnt soll bleiben, daß die Niederschläge bei der Fällung von Schwefelsäure neben Natronsalzen nicht verunreinigt sind. Es wurde deshalb bei allen Analysen, wo die Substanz aufgeschlossen werden mußte, um im Wasserextrakt der Schmelze die Schwefelsäure zu bestimmen, Natriumcarbonat und nicht wie üblich Natriumkaliumcarbonat verwendet. Bei derartigen Analysen kann dieser Fehler wenigstens von Anfang an vermieden und alkalifreie Niederschläge erhalten werden.

III. Teil.

Man war bisher der Ansicht, daß die Fällung von Schwefelsäure neben Platinsalzen unrichtige Resultate liefert und daß die Ursache dieser Ungenauigkeit dem störenden Einflusse von Platin zuzuschreiben sei.

Die diesbezüglichen Vorschriften in analytischen Lehrbüchern verlangen, Baryumsulfatniederschläge, welche bei der Fällung von Schwefelsäure neben Platin erhalten werden, mit Natriumcarbonat aufzuschließen, die Schmelze mit Wasser

auszulaugen und in der Lösung die Schwefelsäure mit Baryumchlorid zu fällen.

Auch dieser Fall wurde näheren Untersuchungen unterzogen, welche ergaben, daß die Anwesenheit von Platinsalzen bei der Bestimmung von Schwefelsäure die Genauigkeit der Resultate nicht beeinflussen können.

40 cm^3 10prozentige Platinchlorwasserstoffsäure wurden in einer Platinschale mit konzentrierter Schwefelsäure auf dem Sandbade erhitzt, der Rückstand mit heißem Wasser aufgenommen und filtriert.

Zu dieser konzentrierten Lösung von Platinsulfat wurde 1 g Baryumchlorid, in wenig Wasser gelöst, zugefügt.

Nach Absaugen des Niederschlages wurde derselbe auf Ton über Schwefelsäure getrocknet und eine Platinbestimmung durchgeführt.

Hiezu wurden 0·276 g Substanz mit Natriumcarbonat aufgeschlossen, die Schmelze mit Wasser ausgelaugt, filtriert und im Rückstand das Baryumcarbonat in Salzsäure gelöst. Das hinterbleibende Platin wurde nach dem Einäschern des Filters gewogen.

0·276 g Substanz ergaben 0·0027 g Pt, entsprechend 0·99% Pt.

Hätte Platin die Neigung, mit Schwefelsäure komplexe Verbindungen einzugehen, so hätte die Analyse 22% Platin, oder im Falle der leichten Zersetzlichkeit des entstehenden Salzes einen etwas niederen Prozentgehalt ergeben müssen. Aus obigem ist aber zu ersehen, daß kaum 1% Platin in den Baryumsulfatniederschlag übergegangen ist.

Wenn man also, wie dies gewöhnlich der Fall ist, die Schwefelsäurebestimmung in verdünnter Lösung vornimmt, so wird die Anwesenheit von Platin keinen störenden Einfluß ausüben.

Die nächste Versuchsreihe bestätigt diese Annahme.

Je 10 cm^3 titrierte Schwefelsäure wurden mit 250 cm^3 Wasser verdünnt, 15 cm^3 Platinchlorwasserstoffsäure zugefügt, zum Kochen erhitzt und mit 15 cm^3 einer 10prozentigen heißen

Lösung von Chlorbaryum gefällt und weiter ganz nach der Vorschrift von Fresenius[1] behandelt.

Zwei Versuche ergaben:

1. 1·2652 *g* $BaSO_4$
2. 1·2637 *g* $BaSO_4$.

Der Niederschlag 1 wurde mit Natriumcarbonat aufgeschlossen und im Wasserauszug der Schmelze die Schwefelsäure noch einmal bestimmt.

Der Niederschlag wog 1·2641 *g*, war also vollständig platinfrei. Eine Reinigung der ursprünglich erhaltenen Baryumsulfatniederschläge von Platin ist daher nicht notwendig.

IV. Teil.

Methode zur Bestimmung von Schwefelsäure neben Eisen mit Strontiumchlorid in alkoholischer Lösung.

Bei der bisher üblichen Methode, welcher zufolge die Schwefelsäure als Baryumsulfat abgeschieden wird, bilden die Löslichkeit des Sulfats in saurer wässeriger Lösung und der Einschluß von Baryumchlorid durch den Baryumsulfatniederschlag unvermeidliche Fehlerquellen.[2]

Diese Methode kann daher nur Anspruch auf Genauigkeit machen, wenn man nach der Fällung, Filtration und dem Auswaschen des Niederschlages die Filtrate auf ein kleines Volumen eindampft, längere Zeit stehen läßt und durch ein kleines Filter gießt, um das gelöst gebliebene Baryumsulfat zu sammeln. Die vereinigten Niederschläge müssen dann entsprechend der Vorschrift von Fresenius[3] oder Th. W. Richards[4] gereinigt werden.

Wenn man ohne Anwendung der oben angeführten Vorsichtsmaßregeln und Reinigungsverfahren trotzdem brauchbare Resultate erhält, so rührt dies von dem Umstande her, daß

[1] Fresenius, Quant. Analyse, *1*, 3917.

[2] Vgl. Th. W. Richards, Zeitschrift für anorgan. Chemie, *8*, 413 bis 42

[3] Zeitschrift für analyt. Chemie, *16*, 22.

[4] Zeitschrift für anorgan. Chemie, *8*, 423.

er von der Einschließung durch Baryumchlorid herrührende ehler manchmal den durch die Löslichkeit des Sulfats verrsachten aufwiegt. Eine Methode aber, die durch Kompensation orhandener Fehler unter Umständen richtige Resultate liefert, ann wohl nicht als wissenschaftlich genaue Methode angehen werden.

Weit komplizierter gestalten sich die Verhältnisse bei der estimmung von Schwefelsäure bei Gegenwart von Eisen.

Das Ergebnis der Studien über die Verbindungen, welche ei dieser unregelmäßig verlaufenden quantitativen Fällung auften und die Fehlerquellen bedingen, wurde im ersten Teile eser Arbeit dargelegt.

Lunge[1] und Küster[2] haben zwar Methoden ausgearbeitet, um das Baryumsulfat in solchen Fällen eisenfrei abzuheiden, doch werden diesen Methoden immer jene Mängel haften, welche durch die Löslichkeit von Baryumsulfat in urer wässeriger Lösung und durch den Einschluß von Baryumlorid durch den Baryumsulfatniederschlag bedingt sind.

Das Ergebnis der nun folgenden Versuchsreihen wird den eweis erbringen, daß bei der Fällung von Schwefelsäure neben isen mit Strontiumchlorid in alkoholischer Lösung chlor- und senfreie Niederschläge erhalten werden und die Methode, sbesondere für die Schwefelbestimmung im Pyrit, rasch und enau durchführbar ist; für die erste und zweite Versuchsreihe am eine Schwefelsäurelösung von bekanntem Gehalt zur nwendung. Der Titer dieser Schwefelsäure wurde mit Natriumrbonat gestellt:

1 cm^3 H_2SO_4 entsprach 0·05757 g Na_2CO_3,
1 cm^3 H_2SO_4 enthielt 0·05321 g H_2SO_4.

Erste Versuchsreihe.

Je 10 cm^3 Schwefelsäure wurden mit 150 cm^3 Wasser rdünnt, mit Salzsäure angesäuert, zum Kochen erhitzt und it 5 cm^3 einer 10prozentigen heißen Lösung von Chlorbaryum ef lt. Nachdem sich der Niederschlag abgesetzt hatte, wurde

[1] Lunge, I. Bd., 244.
[2] Küster, Zeitschrift für anorgan. Chemie, *19*, 97 bis 103.

die überstehende klare Lösung filtriert, der Niederschlag dreimal mit kochendem Wasser dekantiert, zuletzt aufs Filter gebracht und mit ebensolchem Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaktion ausgewaschen. Zwei Versuche ergaben nach dem Einäschern und Glühen des Niederschlages:

1. 1·2695 *g* $BaSO_4$, entsprechend 0·5329 *g* H_2SO_4,
2. 0·2700 *g* $BaSO_4$, entsprechend 0·5331 *g* H_2SO_4.

Die Filtrate wurden zur Trockene eingedampft, mit Wasser aufgenommen und ergaben immer eine Ausscheidung von in Lösung gebliebenem Baryumsulfat. Dieses blieb hier unberücksichtigt.

Die Niederschläge wurden nach der Vorschrift von Fresenius gereinigt und wogen:

1. 1·2638 *g*, entsprechend 0·5304 *g* H_2SO_4,
2. 1·2644 *g*, entsprechend 0·5308 *g* H_2SO_4.

Diese Versuchreihe zeigt, daß man bei der Bestimmung von Schwefelsäure mit Baryumchlorid nach dem Auswägen des noch ungereinigten Niederschlages durch Kompensation von Fehlern übereinstimmende, um ein geringes zu hohe Resultate erhält. Durch die Reinigung nimmt das Gewicht des Niederschlages ab. Das in den salzsauren Dekantierwässern in Lösung gebliebene Baryumsulfat müßte noch in Rechnung gezogen werden, um vollständig genaue Resultate zu erhalten.

Zweite Versuchsreihe.

Je 10 cm^3 Schwefelsäure wurden mit 50 cm^3 Wasser verdünnt, mit Salzsäure angesäuert, bis nahe zum Kochen erhitzt und mit 15 cm^3 einer 10prozentigen alkoholischen Lösung von Strontiumchlorid gefällt.

Der Überschuß an Strontiumchlorid war hier ziemlich beträchtlich.

Nach dem Hinzufügen von 100 cm^3 95prozentigen Alkohols wurde einige Minuten gut umgerührt; der anfangs flockige Niederschlag wird bald krystallinisch und setzt sich rasch zu Boden. Nach dem vollständigen Erkalten wurde die überstehende Lösung durch ein Filter gegossen, der Niederschlag

nach dem dreimaligen Dekantieren mit 100 cm^3 Alkohol aufs Filter gespritzt und mit Weingeist bis zum Verschwinden der Chlorreaktion gewaschen. Das Filter wurde samt dem Niederschlage bei niederer Temperatur eingeäschert und das Strontiumsulfat schwach geglüht.

Zwei Versuche ergaben in guter Übereinstimmung:

1. 0·9962 *g* $SrSO_4$, entsprechend 0·5315 *g* H_2SO_4,
2. 0·9957 *g* $SrSO_4$, entsprechend 0·5313 *g* H_2SO_4.

Die Filtrate wurden zur Verjagung des Alkohols abgedampft und mit einigen Tropfen Baryumchlorid vermischt, ergaben aber keine Ausscheidung eines Niederschlages.

Das Strontiumsulfat ist also bei Einhaltung dieser Bedingungen vollständig unlöslich. Die Niederschläge selbst sind chlorfrei und brauchen nicht gereinigt zu werden. Das Strontiumchlorid wird durch das Strontiumsulfat nicht eingeschlossen und kann durch Waschen mit Alkohol aus dem Niederschlage mühelos entfernt werden. Bei der Bestimmung von Schwefelsäure mit Strontiumchlorid in alkoholischer Lösung können also die Fehlerquellen, welche bei der Fällung mit Baryumchlorid unvermeidlich sind, vollständig eliminiert werden. Hier muß noch Erwähnung finden, daß der Niederschlag von Strontiumsulfat sehr gut zu filtrieren ist und die Flüssigkeit stets vollständig klar und ziemlich rasch durchs Filter läuft.

Dritte Versuchsreihe.

Zur Analyse wurde reiner Eisenvitriol $FeSO_4+7aq.$ verwendet. Um mich von der Reinheit der Substanz zu überzeugen, habe ich zwei Eisenbestimmungen durchgeführt, wozu eine gewogene Menge des Salzes in einem Platintiegel erst vorsichtig entwässert, dann stärker geglüht wurde.

1·1029 *g* Substanz: 0·3164 *g* Fe_2O_3; 1·1231 *g* Substanz: 0·3228 *g* Fe_2O_3.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden	
Fe	20·14	20·09	20·12

Etwa 1 *g* Eisenvitriol wurde in 40 cm^3 Wasser gelöst, die Lösung mit einigen Tropfen Salzsäure angesäuert und nach Zusatz von Bromwasser erwärmt, bis mit einigen Tropfen Ammoniak ein hellrostbrauner Niederschlag entstand. Das überschüssige Brom wurde durch Kochen verjagt und die heiße, schwach saure Lösung, unbekümmert um das vorhandene Eisen, mit alkoholischer Strontiumchloridlösung gefällt. Nach Zugabe von 120 cm^3 Alkohol wurde der Niederschlag in mäßiger Wärme eine Stunde lang digeriert, hierauf in der Kälte vollständig absitzen gelassen und die klare, kalte, alkoholische Lösung durch ein Filter gegossen. Der im Becherglase verbliebene Rückstand wurde mit 2 cm^3 Salzsäure (2 : 1) und 50 cm^3 Alkohol angerührt, die Flüssigkeit nach dem Erkalten abgegossen, hierauf noch dreimal mit Alkohol dekantiert, der Niederschlag auf ein Filter gespritzt und mit Weingeist gewaschen.

Das Strontiumsulfat ist nach dem Glühen weiß oder hell lachsfarben. Dies rührt von dem Umstande her, daß das Filter Spuren von Eisen zurückhält. Die geringsten Spuren von Eisen aber können dem Niederschlage schon obgenannte Färbung geben.

1·0357 *g* $FeSO_4 + 7$ aq. ergaben 0·6816 *g* $SrSO_4$.
1·1510 *g* » » 0·7596 *g* »
1·0535 *g* » » 0·6496 *g* »

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden		
SO_4	34·53	34·42	34·51	34·48

Im Mittel: SO_4 34·47%, also um 0·06% weniger als die Theorie erfordert.

Bei der Fällung von Schwefelsäure neben Eisen, mit Strontiumchlorid in alkoholischer Lösung, wird die Schwefelsäure als Strontiumsulfat quantitativ abgeschieden, ohne daß die Bildung von komplexen Verbindungen die Resultate beeinträchtigen könnte.

In der nächsten Versuchsreihe wird die Methode für die Schwefelbestimmung im Pyrit angewendet.

Vierte Versuchsreihe.

Für die Analyse wurde sowohl in dieser wie in den nächsten beiden Versuchsreihen lufttrockene, fein zerriebene und gebeutelte Substanz verwendet. Eine Feuchtigkeitsbestimmung wurde in einem separaten Teile der Probe durchgeführt und sind alle angegebenen Analysenresultate auf Trockensubstanz umgerechnet.

Etwa $^1/_2\,g$ Pyrit wurde in einem Erlenmayerkolben mit 20 cm^3 Königswasser übergossen, einige Minuten in der Kälte einwirken gelassen, hierauf am Wasserbade erwärmt, der Kolbeninhalt in eine Schale gespült und mit Salzsäure mehrmals eingedampft. Der Rückstand wurde mit 1 cm^3 Salzsäure befeuchtet, heißes Wasser zugefügt und von der Gangart abfiltriert. Im Filtrate wurde die Schwefelsäure mit Strontiumchlorid gefällt und 100 cm^3 Alkohol zugefügt.

Der Niederschlag wurde genau so behandelt, wie es in der vorhergehenden Versuchsreihe beschrieben ist.

0·4947 g Substanz ergaben 1·1182 g $SrSO_4$.
0·4888 g » » 1·0998 g »
0·5101 g » » 1·1498 g »

In 100 Teilen:

	Gefunden			Im Mittel
S.....	39·86	39·69	39·76	39·73

Die Resultate stimmen untereinander sehr gut überein und ergaben als größte Abweichung vom Mittel 0·15%.

Die Niederschläge waren chlorfrei und brauchten nicht gereinigt zu werden. Die Filtrate gaben keine Reaktion auf Schwefelsäure.

Fünfte Versuchsreihe.

In dieser Versuchsreihe wurde die Schwefelbestimmung des Pyrits nach der Methode von Lunge durchgeführt.

Das Lösen des Pyrits und die Abscheidung der Gangart geschah so, wie es in der vorigen Versuchsreihe angegeben wurde.

Aus der Lösung wurde das Eisen als Hydroxyd durch Zusatz von Ammoniak gefällt, abfiltriert, der Niederschlag mit heißem Wasser ausgewaschen, dann wieder in Salzsäure gelöst, ein zweitesmal mit Ammoniak gefällt und nach dem Abfiltrieren mit siedendem Wasser gewaschen.

Beim Fällen, Filtrieren und Auswaschen wurde die Vorschrift von Lunge[1] genau beobachtet. Die vereinigten Filtrate wurden auf 300 cm^3 eingedampft, mit Salzsäure angesäuert und die Schwefelsäure durch Fällung mit Chlorbaryum bestimmt.

Die Niederschläge waren stark chlorhaltig und wurden nach der Vorschrift von Fresenius gereinigt; es beziehen sich alle hier und in der nächsten Versuchsreihe angegebenen Auswagen auf gereinigte Niederschläge.

Die Filtrate von der Schwefelsäurefällung ergaben alle nach dem Eindampfen und Zusatz von einigen Tropfen Chlorbaryum eine mehr oder minder starke Abscheidung von in Lösung gegangenen Baryumsulfats. Nachstehend die Analysenresultate:

0·5198 *g* Substanz ergaben 1·4593 *g* $BaSO_4$.
0·5453 *g* » » 1·5202 *g* »
9·5222 *g* » » 1·4589 *g* »

In 100 Teilen:

	Gefunden			Im Mittel
S.....	38·97	38·74	38·83	**38·84**

Bei der Analyse 2 wurde das beim Eindampfen der Filtrate abgeschiedene Baryumsulfat filtriert und gewogen.

Gefunden: 0·0119 *g* $BaSO_4$, entsprechend 0·29% S.

Ein Vergleich dieser Analysenwerte mit denen der vorigen Versuchsreihe ergibt, daß bei der Bestimmung des Schwefelgehaltes nach der Methode von Lunge die Resultate um 0·89% niedriger gefunden werden, als dies bei der Wertbestimmung des Pyrits mit Strontiumchlorid in alkoholischer Lösung der Fall war.

[1] Vgl. Lunge, I. Bd., p. 244.

Wenn man in Betracht zieht, daß der Niederschlag von Eisenhydroxyd trotz sorgfältigstem Auswaschen hartnäckig Schwefelsäure in Gestalt basischer Sulfate zurückhält und bei der Fällung von Schwefelsäure mit Baryumchlorid immer nachweisbare Mengen Baryumsulfats in Lösung gehen (bei II 0·29%!), welche Fehler sich bei der Fällung von Schwefelsäure mit Strontiumchlorid in alkoholischer Lösung nicht ergeben, so wird man diese Analysendifferenz bei der Anwendung der beiden Methoden für die Wertbestimmung des Pyrits leicht begreifen.

Sechste Versuchsreihe.

In dieser Versuchsreihe wurde die Schwefelbestimmung nach der Methode von Küster durchgeführt.

Hiezu wurde die Lösung des Pyrits in der Kälte mit einem Überschusse von Ammoniak versetzt, darauf unter Umrühren bis nahe zum Sieden erhitzt und, ohne Rücksicht auf den Eisenniederschlag, wie oben mit Baryumchlorid gefällt.

Im übrigen wurde genau nach der Vorschrift von Küster[1] verfahren. Die Niederschläge waren nach dem Glühen absolut eisenfrei und wurden vom anhaftenden Baryumchlorid gereinigt.

Die durch Eindampfen konzentrierten Filtrate schieden auch hier Baryumsulfat aus.

0·5397 *g* Substanz ergaben 1·5204 *g* $BaSO_4$.
0·5101 *g* Substanz ergaben 1·4414 *g* $BaSO_4$.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Im Mittel
S.....	39·15	39·26	39·2

Die Resultate sind hier wohl um 0·36% höher als die nach der Methode von Lunge erhaltenen, differieren aber von den Resultaten der vierten Versuchsreihe noch um 0·53%.

Eine kurze Überlegung wird auch hier Aufklärung geben. Die mehrfachen Operationen, wie das Lösen und wiederholte Fällen des Eisenoxydniederschlages sowie die Eigenschaft

[1] Zeitschrift für anorgan. Chemie, *19*, 100.

desselben, Schwefelsäure in Gestalt basischer Sulfate zurückzuhalten, bilden bei der Methode von Lunge unvermeidliche Fehlerquellen;[1] Küster vermeidet dieselben, indem er, ohne zu filtrieren, unbekümmert um den Eisenhydroxydniederschlag die Fällung der Schwefelsäure vornimmt. Der zweite Fehler aber, bedingt durch die Löslichkeit des Baryumsulfats, ist hier, wie bei jeder Bestimmung von Schwefelsäure mit Baryumchlorid, nicht zu vermeiden.

Es ist leicht einzusehen, daß eine Schwefelbestimmung im Pyrit auf Grund der bisher angewandten Methoden nicht genau durchführbar ist. Bei Anwendung der hier vorgeschlagenen, ziemlich rasch durchführbaren Methode jedoch, die Fällung der Schwefelsäure neben Eisen mit Strontiumchlorid in alkoholischer Lösung vorzunehmen, kann man die früher beschriebenen Fehlerquellen vermeiden und gut brauchbare Resultate erhalten.

Bei Anwendung der Methode für die Bestimmung von Schwefelsäure neben Chromoyxdsalzen ist einige Vorsicht geboten. Die Lösung, die beispielsweise Kaliumbichromat neben Schwefelsäure enthält und in stark saurer Lösung mit Alkohol reduziert wird, darf nicht direkt mit Strontiumchlorid in alkoholischer Lösung gefällt werden, weil sonst die Löslichkeit des Strontiumsulfats in der sauren, Chromchlorid enthaltenden Flüssigkeit Fehler verursachen würde.

Es wurde wie folgt verfahren.

Siebente Versuchsreihe.

Ungefähr 2 *g* Kaliumbichromat wurden in Wasser gelöst, mit Salzsäure angesäuert, mit Alkohol reduziert und vollständig zur Trockene verdampft. Der Rückstand wurde mit 100 cm^3 Wasser aufgenommen und filtriert.

Zu je 10 cm^3 titrierter Schwefelsäure (vgl. erste und zweite Versuchsreihe) wurden 50 cm^3 dieser Chromoyxdsalzlösung und 1 cm^3 Salzsäure (1 : 2) zugefügt, die Lösung erwärmt und unbekümmert um das Chrom mit Strontiumchlorid unter Zugabe von Alkohol gefällt.

[1] Vgl. Küster, Zeitschrift für anorgan. Chemie, *19*, 98.

Der Niederschlag wurde in mäßiger Wärme 3 Stunden lang digeriert, hierauf erkalten gelassen und die klare, kalte, alkoholische Lösung durch ein Filter gegossen. Der im Becherglase verbliebene Rückstand wurde mit 1 cm^3 Salzsäure (1 : 2) und 60 cm^3 Alkohol angerührt, die Flüssigkeit nach dem Erkalten abgegossen, hierauf noch dreimal mit Alkohol dekantiert, der Niederschlag aufs Filter gespritzt und mit Weingeist gewaschen.

Das Strontiumsulfat war nach dem Glühen rein weiß und wog:

1. 0·9953 *g*, entsprechend 0·5311 *g* H_2SO_4,
2. 0·9947 *g*, entsprechend 0·5308 *g* H_2SO_4.

Bei Einhaltung der hier angegebenen Versuchsbedingungen gibt auch die Fällung von Schwefelsäure neben Chrom mit Strontiumchlorid in alkoholischer Lösung gute Resultate.

Thiele [1] hat bei seinen Versuchen über die Schwefelsäurebestimmung neben Eisen die Ferrisalze mit Zink reduziert, um die Schwefelsäure mit Baryumchlorid eisenfrei fällen zu können. Er erhielt auf diese Art Niederschläge, die zwar nur wenig Eisen, dagegen merkliche Mengen Zink enthielten. Thiele kam zu dem Schlusse, daß die Bestimmung von Schwefelsäure neben Zink durch Fällung mit Baryumchlorid an und für sich ungenaue Resultate liefert.

Ich habe nun die hier vorgeschlagene Methode auch auf die Bestimmung von Schwefelsäure im Zinksulfat angewendet und vollständig zufriedenstellende Resultate erhalten.

Achte Versuchsreihe.

Zur Analyse wurde reiner Zinkvitriol $ZnSO_4+7$ aq. verwendet. Eine abgewogene Menge Zinksulfat wurde in 60 cm^3 Wasser gelöst, die Lösung mit Salzsäure angesäuert, zum Kochen erhitzt und mit Strontiumchlorid gefällt. Nach Zugabe von 20 cm^3 Alkohol wurde der Niederschlag so behandelt, wie in der dritten Versuchsreihe angegeben.

[1] Zeitschrift für anorgan. Chemie, *22*, 443.

0·9407 *g* $ZnSO_4+7$ aq. ergaben 0·5992 *g* $SrSO_4$.
1·1020 *g* $ZnSO_4+7$ aq. ergaben 0·7024 *g* $SrSO_4$.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden	
SO_4	33·39	33·30	33·33

Die Analysenresultate dieser acht Versuchsreihen bestätigen die Brauchbarkeit der hier vorgeschlagenen Methode zur quantitativen Bestimmung von Schwefelsäure; dieselbe wird insbesondere zur Wertbestimmung des Pyrits vorteilhaft anzuwenden sein.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, Herrn Prof. Dr. G. Vortman, auf dessen Anregung die vorliegende Arbeit durchgeführt wurde, für die mir bei der Ausführung jederzeit durch Rat und Tat gewährte Unterstützung meinen aufrichtigsten Dank zu sagen.

Einwirkung von Pottasche auf Isobutyraldehyd

von

Mag. Pharm. **Felix M. A. Kirchbaum.**

Aus dem chemischen Laboratorium des Hofrates Prof. Ad. Lieben an der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. Dezember 1903.)

Durch Einwirkung von gesättigter Pottaschelösung auf Isobutyraldehyd erhielt Brauchbar[1] ein Produkt, welches sich bei Destillation unter Atmosphärendruck wieder in Isobutyraldehyd verwandelt und sich als das dem Isobutyraldehyd entsprechende Aldol erwies, das — nach den Angaben Brauchbar's — bei längerer Aufbewahrung unter Luftabschluß zu fettigen, den Schmelzpunkt von 90 bis 92° aufweisenden Krystallen erstarrte und sich auch im Vakuum nur schwer unzersetzt destillieren läßt.

Auch Urech[2] hatte schon vorher nach derselben Methode dieses leicht zersetzliche Polymere des Isobutyraldehydes erhalten und ihm die Formel $n(C_4H_8O)$ gegeben.

Beide Forscher haben diesen Körper als Produkt einer, wenn man von der minimalen, von Brauchbar beobachteten Wärmetönung absieht, bei gewöhnlicher Temperatur verlaufenden Reaktion erhalten.

Es schien nun eine nicht uninteressante Aufgabe, die Einwirkung der Pottasche auf den Isobutyraldehyd sich bei höherer Temperatur vollziehen zu lassen und die dabei eventuell

[1] Monatshefte für Chemie, XVII, 643.

[2] Berliner Berichte, XI, 1744.

entstehenden Produkte zu untersuchen. So unternahm ich es denn auf Veranlassung des Herrn Hofrates Lieben, mich mit dem Studium dieser Reaktion zu beschäftigen und sollen die Resultate desselben in folgendem mitgeteilt sein.

Zur Verwendung gelangte ein nach bekanntem Verfahren dargestellter, durch Polymerisation gereinigter Aldehyd, auf welchen Pottasche sowohl in 50prozentiger Lösung, als auch in fester Form bei verschiedenen, höher als die gewöhnliche liegenden Temperaturen einwirkten. Außerdem erheischte es im Verlaufe der Arbeit die Notwendigkeit, die Reaktion sich auch bei Zimmertemperatur vollziehen zu lassen, also den Versuch Brauchbar's [1] zu wiederholen.

Nachstehend der Verlauf und die Ergebnisse der einzelnen Versuche.

Erster Versuch.

10 cm^3 (8·2 g) Isobutyraldehyd wurden mit 5 cm^3 einer 50prozentigen Pottaschelösung während 40 Stunden auf 125 bis 130° in geschlossenem Rohre erhitzt. Beim Öffnen des Rohres, an dessen Wandungen sich etwas Pottasche als weiße, körnige, krystallinische Masse angelagert hatte, war kein Druck zu bemerken. Ebenso konnte kein Geruch von Isobutyraldehyd konstatiert werden. Hingegen war Volumverminderung eingetreten.

Das Reaktionsgemisch wurde mit Äther ausgeschüttelt und die Ätherschichte *(A)* von der wässerigen Schichte *(B)* getrennt, mit Wasser gewaschen und mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdunsten des Äthers präsentierte sich das auf solche Weise erhaltene Produkt als farbloses, klares, stark lichtbrechendes, neutral reagierendes, nicht allzu leicht bewegliches, angenehm nach Honig riechendes und würzig bitter schmeckendes Öl, welches im Gewichte von 6·2 g vorhanden war und welches in der Kälte nicht zum Erstarren gebracht werden konnte.

Bei der Destillation im Vakuum, welche mit der größten Sorgfalt vorgenommen wurde, gab besagtes Öl bei 17 mm Druck folgende Fraktionen:

[1] Monatshefte für Chemie, XVII, 643.

Fraktion 80 bis 100°.....0·3 *g* *a*
» 100 » 130°.....0·6 *g* *b*
» 130 » 138°.....3·4 *g* *c*
« 138 » 142°.....0·4 *g* *d*
Rückstand über 142°.....1·5 *g* war gelb gefärbt und zersetzte sich bei weiterem Erhitzen.

Die Fraktion 130 bis 138°, welche die Hauptmenge des Reaktionsproduktes enthielt, wurde nun einer wiederholten Destillation im Vakuum unterzogen, um den darin enthaltenen Körper möglichst rein zu erhalten, was denn auch vollkommen gelang. Es wurde schließlich ein bei 136°, 17 *mm* konstant übergehendes Produkt erhalten, welches zur Elementaranalyse verwendet wurde.

0·1985 *g* Substanz gaben beim Verbrennen 0·4858 *g* Kohlensäure und 0·195 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C_4H_8O
C	66·75	66·59
H	11·01	11·21

Da der Körper auch bei Atmosphärendruck unzersetzt destillierte und hiebei einen Siedepunkt von 249 bis 251° zeigte, so war es kaum zweifelhaft, daß derselbe mit dem zum erstenmal von Fossek[1] durch Einwirkung von Natriumacetat auf Isobutyraldehyd im Rohre gefundenen, später von Urbain[2] bei der Einwirkung von alkoholischem Natron auf einen Überschuß des Isobutyraldehyds erhaltenen und schließlich von L. Kohn und Brauchbar[3] durch Erhitzen gleicher Volumina einer gesättigten Natriumacetatlösung und Isobutyraldehyd im Rohre auf 180° während 100 Stunden dargestellten Kondensationsprodukt identisch sei. Leopold Kohn und Brauchbar erkannten es als Octoglykolisobuttersäureester, ein trimolekulares Kondensationsprodukt des Isobutyraldehyds, entstanden

[1] Monatshefte für Chemie, II, 614 (1881).
[2] Bull. soc. chim. (3), *13*, 1048 (1895).
[3] Monatshefte für Chemie, XIX, 16 (1898).

aus einem Molekül des sich zunächst intermediär bildenden Aldols[1] und einem Molekül Isobutyraldehyd.

Wenn der oben erhaltene Körper mit dem Ester identisch war, so mußte er sich beim Behandeln mit alkoholischem Kali in der Wärme in seine Komponenten Octoglykol[2] und Isobuttersäure spalten. Es erschien daher zweckmäßig,

das Verhalten des Kondensationsproduktes gegen alkoholisches Kali

eingehend zu prüfen. Zu diesem Ende wurden 1·5 *g* der Substanz mit einem Überschusse von zehnprozentigem alkoholischem Kali 2 Stunden im Wasserbade unter Rückfluß erhitzt. Nachdem das überschüssige Ätzkali durch Sättigen mit Kohlensäure in das Carbonat übergeführt ward, wurde der Alkohol abdestilliert. Hierauf wurde das gelb gefärbte Reaktionsgemisch mit Wasser versetzt, wobei sich eine gelbe ölige Schichte abschied, welche nun in Äther aufgenommen wurde. Die Ätherlösung wurde mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet und hinterließ nach dem Abdunsten des Äthers ein gelblich gefärbtes Öl, welches — offenbar wegen der verunreinigenden Beimengungen — weder durch Abkühlen noch durch Impfen mit einem Octoglykolkrystalle und längerem Stehen im Vakuum zum Erstarren gebracht werden konnte. Um dasselbe zu reinigen, wurde es der Destillation bei Atmosphärendruck unterzogen. Nachdem ein kleiner Vorlauf übergegangen war, destillierte der Körper konstant bei 222° und krystallisierte nach dem Erkalten aus. Im Kolben hinterblieben als Rückstand die dunkelgelbbraun gefärbten, schmierigfetten, die Krystallisation hindernden Verunreinigungen.

0·2102 *g* der Krystalle gaben beim Verbrennen 0·506 *g* Kohlensäure und 0·233 *g* Wasser.

---

[1] Monatshefte für Chemie, XVI, 637 (1896).

[2] Da für das 2, 2, 4-Trimethylpentan-1-3-Diol aus Isobutyraldehyd (Fossek's Diisopropylglykol) die der Kürze halber bequemere Benennung: »Octoglykol« in der einschlägigen Literatur geläufig geworden ist, soll auch im Verlaufe dieser Mitteilung überall dort, wo von besagter Verbindung die Rede sein wird, an erwähnter Bezeichnung festgehalten werden.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C_4H_9O
C	65·65	65·67
H	12·42	12·43

Da der Körper den Schmelzpunkt von 51° zeigt, so steht seine Identität mit dem als Produkt dieser Reaktion erwarteten Octoglykol $C_8H_{18}O_2$ unzweifelhaft fest.

Die vom Äther abgelassene wässerige Schichte wurde am Wasserbade eingeengt, mit Schwefelsäure angesäuert und die dadurch abgeschiedene Schichte in Äther aufgenommen. Nach dem Abdunsten des Äthers hinterblieb ein sauer reagierender, nach Isobuttersäure riechender Rückstand. Trotz der geringen Menge konnten durch Destillation zirka 0·45 *g* dieses bei 152° übergehenden Körpers rein erhalten werden. Durch Absättigen mit kohlensaurem Calcium wurde aus demselben ein Kalksalz dargestellt, welches zur Untersuchung, deren Resultat nachstehend angeführt ist, verwendet wurde.

I. 0·3015 *g* zwischen Filterpapier abgepreßten Kalksalzes verloren im Toluolbade bis zur Gewichtskonstanz 0·0895 *g* Wasser.

II. 0·212 *g* im Toluolbade getrocknetes Salz hinterließ geglüht 0·0556 *g* Calciumoxyd.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_4H_7O_2)_2Ca(+5H_2O)$
Krystallwasser (I)	29·68	29·61
		$(C_4H_7O_2)_2Ca$
Calcium (II)	18·73	18·68

Durch diese Analyse ist die entstandene Säure als reine Isobuttersäure und der bei der Einwirkung von Pottaschelösung auf Isobutyraldehyd unter den eingangs erwähnten Bedingungen der Hauptmenge nach entstehende Körper als Octoglykolmonoisobuttersäureester erkannt. Die bei dieser Einwirkung noch erhaltenen kleinen Fraktionen, deren Siedepunkte

niederer oder höher liegen als der des Esters, entzogen sich der geringen Ausbeute wegen einer eingehenderen Untersuchung.

Die Pottascheschichte *(B)* wurde mit Schwefelsäure angesäuert und dann ausgeäthert. Der Äther hinterließ einen Tropfen einer sauer reagierenden Flüssigkeit. Der geringen Menge wegen konnte diese Säure nicht untersucht werden. Dieselbe kann jedoch keinesfalls als bei der Hauptreaktion entstanden gedacht werden.

Aus $10\,cm^3 = 8{\cdot}2\,g$ Isobutyraldehyd entstanden demnach bei dem eben beschriebenen Versuche $6{\cdot}2\,g$ rohen Reaktionsproduktes. Dasselbe enthielt zirka $3{\cdot}4\,g$ Ester, was einer Ausbeute von $41{\cdot}4\%$ mit Bezug auf die angewandte Aldehydmenge entspricht. Auch wurden, wie aus den Angaben auf p. 251 ersichtlich, kleine Mengen von niederer und höher siedenden Produkten zugleich gewonnen.[1]

Zweiter Versuch.

Ein zweiter Kondensationsversuch wurde bei niedrigerer Temperatur (100°), jedoch mit größeren Quantitäten der zur Verwendung gelangenden Körper bewerkstelligt. Ursprünglich wirkten auf $500\,cm^3 = 410\,g$ Aldehyd $250\,cm^3$ einer 50prozentigen Pottaschelösung ein. Da jedoch im Laufe der 60stündigen Einwirkungsdauer nicht unbeträchtliche Verluste durch Zerspringen einiger zugeschmolzener Röhren stattfanden, wurden nur $225\,g$ des Kondensationsproduktes gewonnen.[2] Dasselbe unterschied sich in seinem Aussehen und seinen sonstigen äußerlich unmittelbar wahrnehmbaren Eigenschaften von dem beim ersten Versuche gewonnenen Produkte nur dadurch, daß es eine hell hellgrünlich nuancierte Farbentönung aufwies, welche beim Produkte des ersten Versuches der geringen Quantität wegen nicht beobachtet werden konnte.

Das Reaktionsprodukt enthielt $150\,g$ Octoglykolisobuttersäureesters und ungefähr $10\,g$ des eingangs erwähnten Aldols,

[1] Siehe auch Tabelle auf p. 264.

[2] Zufolge dieses Umstandes fehlen auch in der Tabelle auf p. 264 in den Rubriken 3 bis 5 und 7 bis 12 die diesbezüglichen Angaben.

dessen Erkennung wegen seiner leichten Zersetzlichkeit bei der Destillation unter Atmosphärendruck nicht allzu große Schwierigkeiten bereitet. Dasselbe war in bei 90 bis 100° und 100 bis 127° (17 *mm*) übergehenden Fraktionen des Reaktionsproduktes enthalten.

Außer diesen beiden Körpern wurden bei der Vakuumdestillation des bei dieser Reaktion erhaltenen Produktes noch folgende Fraktionen erhalten:

60 bis 80°.....17 *mm*.....4 *g* α)
80 » 90°.....16 *mm*.....3 *g* β)
144 » 148°.....18 *mm*.....7·3 *g* γ)
148 » 154°.....18 *mm*.....6·5 *g* δ)

Die in denselben enthaltenen Körper[1] konnten derzeit nicht rein erhalten werden.

Ein über 155° (18 *mm*) in beträchtlicherer Quantität (44 *g*) hinterbliebener, grünlichgelber Rückstand von kanadabalsamartiger Konsistenz ging leider verloren.

Die bei diesem Versuche erhaltene, der Schichte *B* des ersten Versuches entsprechende Pottascheschichte wurde mit Schwefelsäure angesäuert, einige Zeit erwärmt und nachher mit Äther extrahiert. Nach dem Abdunsten des Äthers hinterblieben zirka 30 cm^3 eines sauer reagierenden Gemisches, welches destilliert wurde, und hiebei zirka 20 cm^3 Isobutyraldehyd (Siedepunkt 63 bis 65°), zirka 8 cm^3 Isobuttersäure (Siedepunkt 148 bis 152°) und eine geringe Quantität eines über 120° siedenden, durchdringend kampferartig riechenden Körpers lieferte. Der letztere ist wohl das Oxyd $C_8H_{16}O$, das durch Einwirkung von Schwefelsäure aus Octoglykol oder dessen Ester entsteht.

---

[1] Für die niedrig siedenden Fraktionen wurde gefunden in 100 Teilen:

C { α.....61·59 ; β.....61·85 } H { α.....10·32 ; β.....10·39;

für die hoch siedenden Fraktionen wurde gefunden in 100 Teilen:

C { γ.....69·00 ; δ... { 69·14 ; 69·31 } } H { γ.....10·99 ; δ... { 11·05 ; 10·96.

Um zu ermitteln, ob auch bei noch milderen Kondensationsbedingungen Esterbildung erfolgt, wurden noch folgende Versuche ins Werk gesetzt.

Dritter Versuch.

In einer wohlverschlossenen Champagnerflasche wurden 86 cm^3 (70 g) Isobutyraldehyd mit 43 cm^3 50prozentiger Pottaschelösung 55 Stunden auf 60° erhitzt und von Zeit zu Zeit kräftig durchgeschüttelt. Es wurden 45 g des Kondensationsproduktes gewonnen. 17 g Isobutyraldehyd blieben unverändert.

Ersteres enthielt 30 g Octoglykolisobuttersäureester und ungefähr 11 g Aldol, was einer Ausbeute von 43, beziehungsweise 15·7% mit Bezug auf das Ausgangsmaterial gleichkommt.[1]

Bei der Vakuumdestillation des bei diesem Versuche erhaltenen Produktes wurden, ähnlich wie in den vorhergehenden Versuchen, 4 g einer zwischen 70 und 114° (17 *mm*) übergehenden Fraktion erhalten, die wohl teilweise auch aus Aldol bestand.

Bei diesem Versuche wurde kein ober 150° (Vakuum) zurückbleibender Rückstand erhalten.

Ein

vierter Versuch,

welcher in ähnlicher Weise wie der Versuch III, jedoch bei 40° (75 Stunden) ausgeführt wurde, lieferte folgendes Resultat:

25 cm^3 50prozentiger Pottasche wirkten auf 50 cm^3 = 41 g Aldehyd ein.

Es resultierten 26 g des Reaktionsproduktes.

10 g Aldehyd blieben unverändert.

Das Produkt enthielt 15·5 g Octoglykolisobuttersäureester und ungefähr 10 g Aldol.

Diese Zahlen entsprechen einer Ausbeute von 38 Gewichtsprozent für den Ester und einer solchen von 24 Gewichtsprozent für das Aldol.[1]

---

[1] Siehe auch Tabelle auf p. 264.

Alles übrige, bei Versuch III außerdem noch Erwähnte gilt auch hier.

Ein

fünfter Versuch

mit fester Pottasche wurde folgendermaßen ausgeführt: 60 *g* = 73·2 *cm*³ Isobutyraldehyd wurde mit 80 *g* fester, durch vorheriges Erhitzen entwässerter Pottasche in einer luftdicht verschlossenen Flasche mit eingeriebenem Glasstöpsel während 60 Stunden auf zirka 65° erwärmt.

Nach Ablauf dieser Zeit war die Reaktion vollständig beendet, was sowohl an der Verdickung der Flüssigkeit als auch an dem fast vollständigen Verschwinden des Aldehydgeruches erkennbar war.

Um das Kondensationsprodukt von der Pottasche leichter trennen zu können, wurde dem Reaktionsgemische Wasser zugesetzt, in welchem sich die Pottasche nun löste. Nachdem nun die Trennung ebenso wie bei den übrigen Versuchen bewerkstelligt wurde und der unverändert gebliebene Aldehyd[1] abdestilliert wurde, resultierten 52 *g* des bekannten farblosen Öls.

Bei der nun ausgeführten Vakuumdestillation ging dasselbe bei 10 *mm* Druck bis zum letzten Tropfen über, wobei das Thermometer die Temperatur von 118° zeigte.

Bei der Elementaranalyse gaben 0·198 *g* Substanz 0·4834 *g* Kohlensäure und 0·1956 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C_4H_8O
C	66·58	66·59
H	11·07	11·20

Der Körper blieb nach dreistündigem Erhitzen im Wood'schen Metallbade (Temperatur 265°) unter Rückfluß unzersetzt und destillierte unter Atmosphärendruck bei 250°.

Beim Behandeln mit alkoholischem Kali in der Wärme spaltete es sich in Octoglykol und Isobuttersäure und ist

[1] Beiläufig 6·5 *g*.

somit als Octoglykolisobuttersäureester erkannt. Für denselben wurden bei sehr niederen Drucken nachstehende Siedepunkte beobachtet, welchen Angaben die von Brauchbar und Leopold Kohn in luftverdünntem Raume, jedoch bei etwas höheren Drucken beobachtete Siedepunkte folgen mögen.[1]

118°	unter	einem	Druck	von	10 *mm*	
121°	»	»	»	»	11 *mm*	
123°	»	»	»	»	12 *mm*	
125°	»	»	»	»	13 *mm*	
127°	»	»	»	»	14 *mm*	von Brauchbar und Leopold Kohn beobachtete Siedepunkte.
131°	»	»	»	»	15 *mm*	
134°	»	»	»	»	16 *mm*	
136°	»	»	»	»	17 *mm*	
138°	»	»	»	»	18 *mm*	

Bei diesem Versuche waren demnach aus 60 *g* Isobutyraldehyd 52 *g* reinster Octoglykolisobuttersäureester entstanden, was einer Ausbeute von 86·6 Gewichtsprozent des Ausgangsmaterials entspricht.[2]

Da, wie im kleineren Maßstabe ausgeführte Versuche zeigten, bei noch höherer Temperatur (75 bis 80°) die höher siedenden Verunreinigungen in nicht unbeträchtlichen Mengen entstehen, bei nicht so hoher Temperatur aber (45 bis 55°) bei der gleichen Einwirkungsdauer verhältnismäßig weniger Kondensationsprodukt resultiert, erweist sich das bei diesem Versuche zur Anwendung gelangte Verfahren als das für die Gewinnung je größerer Mengen des Octoglykolisobuttersäureesters die meisten Vorteile bietende.

Der vierte Versuch zeigte, daß bei der relativ niederen Temperatur von 40° die Menge des entstehenden Octoglykolisobuttersäureesters größer ist als die Mengen des mitentstehenden Aldols und der übrigen Körper.

Bei den im Laufe sämtlicher Versuche ausgeführten Vakuumdestillationen zeigte es sich, daß das Aldol ausnahmslos mitdestillierte und selbst in den bis 136° (17 *mm*) gehenden

---

[1] Monatshefte für Chemie, XIX, 32 (1898).

[2] Siehe auch Tabelle auf p. 264.

Fraktionen vorhanden war und der Ester erst durch Destillation unter Atmosphärendruck von anhaftendem Aldol, welches hiebei dissoziiert, befreit werden mußte. Bei keinem der ins Werk gesetzten Versuche konnten aus den entstandenen Kondensationsproduktgemischen durch später zu erwähnende Operationen Krystallabscheidungen erzielt werden. Infolgedessen schienen Zweifel an der Richtigkeit der eingangs erwähnten, die Krystallisationsfähigkeit des Isobutyraldols betreffenden Angaben Brauchbar's keinesfalls der Berechtigung zu entbehren.

In der Tat zeigten mehrere Versuche, daß das Aldol die ihm zugeschriebenen physikalischen Eigenschaften nur zum Teile besitzt und daß es bei der Einwirkung von Pottaschelösung auf Isobutyraldehyd bei Zimmertemperatur weder ganz rein noch als alleiniges Produkt erhalten wird, vielmehr, je nach der Dauer der Einwirkung, mit größeren oder geringeren, keinesfalls aber unbeträchtlichen Mengen von Octoglykolisobutyrat und mit minimalen Quantitäten der niedrig siedenden Produkte[1] verunreinigt ist. Es mögen nachfolgend die experimentellen Prüfungen, welchen das Aldol unterzogen wurde, aufgezählt sein.

Es standen 21 *g* eines genau nach der Vorschrift Brauchbar's dargestellten, durch 24tägige Einwirkung erhaltenen Kondensationsproduktes zur Verfügung. Das Aussehen der Flüssigkeit, ihr Geruch und Geschmack stimmten mit den entsprechenden Eigenschaften des von Brauchbar beschriebenen Körpers vollkommen überein. Das Produkt war zwar dickflüssig, unterschied sich in seiner Dichte jedoch nicht merklich von dem beim ersten Versuche erhaltenen Öle.[2]

Selbst nach monatelangem Stehen unter Luftabschluß zeigte das Produkt nicht die geringste Neigung zum Krystallisieren. Auch konnten weder im Vakuum noch durch starkes Abkühlen Krystalle abgeschieden werden. Beim Stehen in Kohlensäureatmosphäre blieb die Flüssigkeit ebenfalls unverändert.

[1] 60 bis 80° (17 *mm*).

[2] Aldol ist dickflüssiger als der Ester.

Wie die weitere Untersuchung zeigte, waren in den 21 *g* des zur Verfügung gewesenen Kondensationsproduktes, 2 *g* einer niedrig siedenden (70 bis 100° [11 *mm*]) und 8 *g* einer bei 245 bis 251° (760 *mm*) übergehenden Fraktion enthalten. Die übrigen 11 *g* des Produktes waren Aldol. Die zwischen 70 bis 100° (11 *mm*) übergehende Fraktion dürfte die beim zweiten Versuche erwähnten, nicht untersuchten, niedrig siedenden Körper enthalten. Die Fraktion 244 bis 251° (760 *mm*) wurde 10 Stunden auf einem Bade aus Wood'schem Metall unter Rückflußkühlung auf 265° (Temperatur des Bades), ohne die geringste Zersetzung zu erleiden, erhitzt und lieferte schließlich 5·1 *g* des Octoglykolisobuttersäureesters.

Es waren somit in dem nach der Vorschrift Brauchbar's gewonnenen Kondensationsprodukte 5·1 *g* = 24 Gewichtsprozent Esters und 11 *g* = 52 % des Aldols enthalten, wobei noch zu bemerken ist, daß bei den verschiedenen Operationen zirka 3 *g* der Fraktion 245 bis 251° verloren wurden. Daraufhin wurde noch ein

Kondensationsversuch bei Zimmertemperatur (VI)

ausgeführt.

Auf 174 cm^3 = 143 *g* Isobutyraldehyd wirkte ein gleiches Volum gesättigter Pottaschelösung ein.

Schon nach dem zehnten Tage war die obere Schichte bedeutend verdickt. Im weiteren Verlaufe der Reaktion nahm dieselbe jedoch an Dichte merkbar ab. Am siebzehnten Tage wurde die Reaktion unterbrochen, das Reaktionsprodukt gewaschen und getrocknet und der unverändert gebliebene Aldehyd (zirka 50 *g*) abdestilliert.

In der Gesamtmenge des Produktes (90 *g*) waren 18 *g* des Esters enthalten, was einer Ausbeute von 20 % des Kondensationsproduktes oder von 12 % mit Bezug auf das Ausgangsmaterial gleichkommt.[1]

Der übrige Teil bestand fast durchgehends aus Aldol, jedoch schien eine bei 72 bis 100° (11 *mm*) übergehende

[1] Siehe auch Tabelle auf p. 264.

Fraktion (zirka 10 *g*) die schon mehrfach erwähnten niedrig siedenden Körper zu enthalten. Die Gewichtsmenge (zirka 60 *g*) des bei diesem Versuche gewonnenen Aldols entspricht einer Ausbeute von 41·9% mit Bezug auf das Ausgangsmaterial.[1]

Mit dem Aldol wurden Destillationsversuche im Vakuum ausgeführt und folgende Siedepunkte erhalten:

108 bis 110° unter 10 *mm* Druck
111 » 113° » 11 *mm* »
122 » 124° » 15 *mm* »

Eine noch genauere Bestimmung konnte nicht ausgeführt werden, da wegen der naheliegenden Siedepunkte das Aldol von dem stets mitgehenden Ester durch Vakuumdestillation nicht getrennt werden kann.

Bei schlechterem Vakuum 16 bis 19 *mm* Druck zersetzt sich das Aldol schon teilweise unter Auftreten von Aldehydgeruch. Immerhin bleibt ein großer Teil des Aldols auch bei diesen Drucken unzersetzt und zersetzt sich erst nach sehr oft wiederholter Destillation vollständig. Dieser Umstand erklärt auch das Vorhandensein des Aldols in den entsprechenden Fraktionen der bei den früheren Versuchen gewonnenen Produkte. Mit dem Aldol ausgeführte Krystallisationsversuche lieferten keinerlei Resultate.

Durch den soeben beschriebenen Versuch erscheint es auf überzeugende Weise dargetan, daß durch die Einwirkung gesättigter Pottaschelösung auf Isobutyraldehyd auch bei gewöhnlicher Temperatur neben dem Aldol gleichzeitig der Ester in nicht unbeträchtlichen Mengen gebildet wird.

Daß umsomehr Ester erhalten wird, je länger die Einwirkung der Pottasche dauert, erhellt daraus, daß in einem durch 24tägige Einwirkung erhaltenen Reaktionsprodukte eine größere Gewichtsmenge (24%) Esters gefunden wurde als in einem Produkte, welches durch 16tägige Einwirkungsdauer erhalten wurde (20%), weiters daraus, daß die obere Schichte, nachdem sie sich zuerst verdickt, im Verlaufe der Reaktion

[1] Siehe auch Tabelle auf p. 264.

zwar um ein geringes, dafür aber stetig an Beweglichkeit zunimmt.[1]

Fernerhin ist es erwiesen, daß das Aldol keine Krystallisationsfähigkeit besitzt und daß es bei einiger Sorgfalt und bei entsprechendem Vakuum unzersetzt destillabel ist.

Daß übrigens der Körper die ihm zugeschriebene Aldolkonstitution besitzt, erscheint durch das seither des öfteren überprüfte chemische Verhalten dieses Produktes und seiner Derivate erwiesen.

Anschließend an diesen Versuch wurde noch ein

Kondensationsversuch mit fester Pottasche bei gewöhnlicher Temperatur (VII)

ausgeführt.

80 *g* entwässerter Pottasche wirkten auf 60 *g* (zirka 73 cm^3) Aldehyd 28 Tage ein.

Nach Ablauf dieser Zeit wurde das Reaktionsgemenge, um ein Erwärmen durch Wasserzusatz zu vermeiden, in einem Verdrängungsapparate (Perkolator) mit Äther extrahiert und auf diese Weise das entstandene Kondensationsprodukt von der Pottasche getrennt.

Es resultierten 48 *g* trockenen Kondensationsproduktes. Zirka 10 *g* Aldehyd blieben unverändert. Ersteres bestand aus 39 *g* Ester und 9 *g* Aldol. Die Ausbeute an Ester beträgt 65% und die des Aldols 15% des Ausgangsmaterials[2] oder 81·25% Ester und 18·75% Aldol, bezogen auf das Kondensationsprodukt.

Die soeben beschriebenen Versuche zeigten, daß durch Einwirkung von Pottasche auf Isobutyraldehyd erst das Aldol, dann der trimolekulare Ester entsteht und daß mit der Zunahme der Temperatur, beziehungsweise der Einwirkungsdauer auch die entstehende Menge des höhermolekularen Kondensationsproduktes zunimmt. Die beste Ausbeute an Ester wurde durch

[1] Ester ist dünnflüssiger als Aldol.

[2] Siehe auch Tabelle auf p. 264.

Einwirkung von fester Pottasche auf Isobutyraldehyd während 60 Stunden bei 65° erzielt, dagegen dürfte die beste Ausbeute an Aldol durch zehn- bis zwölftägige Einwirkung gesättigter Pottaschelösung auf ein gleiches Volumen Aldehyd bei Zimmertemperatur zu erzielen sein. Zur Gewinnung je größerer Mengen Esters, beziehungsweise Aldols sind daher diese beiden Methoden besonders zu empfehlen.

Nachstehend eine Tabelle, in der die Resultate der soeben beschriebenen Versuche übersichtlich angeordnet sind.

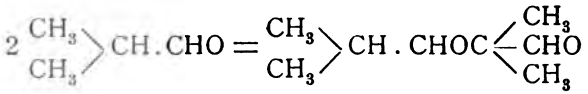
Nr.	Versuch	I	II
1	Angewandte Temperatur	125 bis 130°	100°
2	Einwirkungsdauer	40 Stunden	60 Stunden
3	Angewandte Aldehydmenge	10 cm^3 = 8·2 g	—
4	Angewandte Pottaschemenge und Konzentrationsgrad derselben	5 cm^3, 50 %	—
5	Unverändert gebliebener Aldehyd	—	—
6	Menge des gewonnenen Kondensationsproduktgemisches in Grammen, davon Ester in Prozenten	6·2 g, 54·8 %	225 g, 66·7 %
7	Gewonnene Estermenge in Grammen und prozentuell mit Bezug auf den Ausgangsaldehyd	3·4 g = 41·4 %	150 g
8	Menge des gewonnenen Aldols, ebenso	0·6 g = 7·2 %	—
9	Menge der niedrig siedenden Produkte, ebenso	0·3 g = 3·6 %	—
10	Menge der hoch siedenden Produkte, ebenso	0·4 g = 4·9 %	—
11	Menge der Rückstände, ebenso	1·5 g = 18·3 %	44 g
12	Anmerkungen	—	—

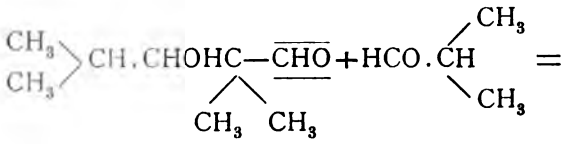
III	IV	V	VI	VII
60°	40°	65°	Zimmer-temperatur	Zimmer-temperatur
55 Stunden	75 Stunden	60 Stunden	16 Tage	28 Tage
86 cm^3 = 70 g	50 cm^3 = 41 g	73·2 cm^3 = 60 g	174 cm^3 = 143 g	73 cm^3 = 60 g
43 cm^3, 50%	25 cm^3, 50%	80 g, fest, entwässert	174 cm^3 gesättigte Lösung	80 g, fest, entwässert
17 g	10 g	6·5 g	50 g	10 g
45 g, 66·7%	26 g, 59·6%	52 g, 100%	90 g, 20%	48 g, 81·25%
30 g = 43%	15·5 g = 38%	52 g = 86·66%	18 g = 12%	39 g = 65%
11 g = 15·7%	10 g = 24%	keine	60 g = 41·9%	9 g = 15%
4 g = 5·9%	nicht genau ermittelt	keine	10 g = 7%	keine
keine	keine	keine	keine	keine
keine	keine	keine	keine	keine
—	—	beste Ausbeute an Ester	beste Ausbeute an Aldol	—

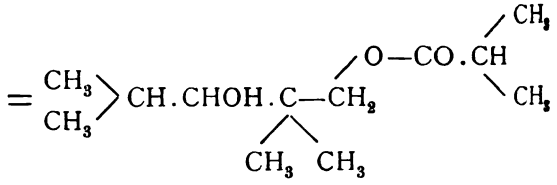
Wie sich ein Molekül des Isobutyraldols mit einem Molekül Isobutyraldehyd zu Octoglykolisobuttersäureester kondensiert, haben bereits L. Kohn und Brauchbar,[1] welche als kondensierendes Agens konzentrierte Natriumacetatlösung verwendeten, dargetan.

Ebenso haben die Genannten die Konstitution und die chemischen Eigenschaften des Esters eingehend untersucht und erschöpfend beschrieben.

Die Gleichungen, nach welchen sich die Bildung desselben erklärt, mögen der Vollständigkeit wegen nachstehend nochmals angeführt werden.







Ich erfülle eine angenehme Pflicht, wenn ich meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Hofrat Lieben, für die bestrickende Liebenswürdigkeit, mit welcher er mir seine Ratschläge zu teil werden ließ und für das rege Interesse, welches er meiner Arbeit entgegenbrachte, meinen tiefgefühlten Dank ausspreche.

[1] Monatshefte für Chemie (1898), p. 16.

Über die Einwirkung von Wasser auf Trimethylenbromid und von Schwefelsäure auf Trimethylenglykol

von

Marcellus Rix.

Aus dem chemischen Laboratorium des Hofrates Prof. Adolf Lieben an der k. k. Universität zu Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. Dezember 1903.)

Auf Veranlassung des Herrn Hofrates Lieben unternahm ich es, die Einwirkung von Wasser auf Trimethylenbromid und die von verdünnter Schwefelsäure auf das aus dem Trimethylenbromid durch Behandeln mit viel Wasser entstehende Trimethylenglykol zu untersuchen.

Nach Lieben[1] wäre zu erwarten, daß sich aus dem Trimethylenglykol ein ringförmiges Doppeloxyd und außerdem dieselben Produkte wie aus dem isomeren Propan-1-2-diol, nämlich Propionaldehyd und Aceton bilden. Dieselben Produkte sollten auch aus Trimethylenbromid durch Einwirken von Wasser hervorgehen.

Im Nachstehenden teile ich die Resultate meiner Untersuchungen über die Einwirkung von Wasser auf das Trimethylenbromid mit.

Als Ausgangsmaterial für meine Versuche bediente ich mich des käuflichen Trimethylenbromids, welches ich von der Firma Kahlbaum in Berlin bezog. Ich benützte nur die bei 165° konstant übergehenden Mengen.

---

[1] Monatshefte für Chemie, *23*, 67.

Zum ersten Versuche versetzte ich ein Volum Bromid mit 5 Volumen Wasser und erhitzte durch 7 Stunden im zugeschmolzenen Rohre auf 170°. Beim Öffnen des Rohres zeigte sich ein schwacher Druck. Das schwere Bromid war ganz vom Boden des Rohres verschwunden, während sich ein mit braunen harzartigen Massen versetztes Öl auf der Oberfläche abgeschieden hatte. Das Öl, welches einen kampferartigen Geruch hatte, wurde vom übrigen Röhreninhalt getrennt und einer Destillation mit gespannten Wasserdämpfen unterworfen, um es von den reichlich anhaftenden Harzmassen zu reinigen. Hierauf wurde es mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet und zuletzt, um die letzten Spuren des immer wieder nachweisbaren Broms zu entfernen, in einem Kölbchen über Natrium destilliert. Trotz wiederholter Fraktionierung war ich nicht imstande, einen einigermaßen konstanten Siedepunkt zu erzielen und ich mußte mich wegen der kleinen Mengen begnügen, folgende drei Fraktionen zu analysieren:

Fraktion 170 bis 200°.

0·2356 *g* Substanz lieferten bei der Elementaranalyse 0·2918 *g* H_2O und 0·687 *g* CO_2.

In 100 Teilen:

C.....79·52
H.....13·88.

Fraktion 200 bis 250°.

0·1525 *g* Substanz lieferten 0·1457 *g* H_2O und 0·4555 *g* CO_2.

In 100 Teilen:

C.....81·46
H .....10·71.

Fraktion 250 bis 270°.

0·1764 *g* Substanz lieferten 0·1721 *g* H_2O und 0·5463 *g* CO_2.

In 100 Teilen:

C.....84·46
H.....10·84,

Zahlen, welche auf hochmolekulare Verbindungen deuten.

Mit einem kleinen Teile der letzten Fraktion wurde ein Bromadditionsversuch gemacht. In der Tat addierte diese Fraktion in Chloroformlösung Brom und es schieden sich feine Kryställchen ab, welche sich aber beim Abdunsten des Lösungsmittels im Exsikkator alsbald zersetzten.

Vom wässerigen Röhreninhalt destillierte ich die ersten Partien, welche aldehydartigen Geruch hatten, von dem so erhaltenen Destillat abermals den ersten Teil und dies wiederholte ich mehrere Male, ohne ein merkliches Sinken des Thermometers unter 100° zu konstatieren. Die Flüssigkeit, welche ich zuletzt erhielt, roch noch intensiver nach Aldehyd, reduzierte ammoniakalische Silberlösung und gab die Lieben'sche Jodoformreaktion, Eigenschaften, welche auf Aldehyd- und Ketonnatur schließen ließen. Um möglichst viel von diesen niedrig siedenden Körpern, die ja von Hauptinteresse für meine Arbeit waren, zu erhalten und die wahrscheinlich durch Kondensation entstandenen höheren Produkte so weit als möglich zu vermeiden, verwendete ich bei den folgenden Versuchen mehr Wasser, wodurch ich die Wirkung des freiwerdenden Bromwasserstoffs abzuschwächen beabsichtigte.

Bei einem Versuche versetzte ich ein Volumen Bromid mit 12 Volumteilen Wasser und erhitzte im Rohre auf 170°. Schon nach 7 Stunden war das Bromid völlig verschwunden und der ganze Rohrinhalt erschien gelb gefärbt, ohne daß sich eine Ölschichte hätte bemerken lassen. Beim Öffnen war etwas stärkerer Druck vorhanden und der Geruch nach Aldehyd und Aceton intensiv. Weder durch öfteres Destillieren, noch durch Aussalzen mit Neutralsalzen gelang es, mehr als bloße Spuren von Öl auszuscheiden, hingegen ließen die Jodoformreaktion, die Reduktion ammoniakalischer Silberlösung, endlich die Indigosynthese (durch Zusatz von *o*-Nitrobenzaldehyd und Alkali bei gelindem Erwärmen schied sich nach kurzer Zeit Indigo in Form blauer Flocken ab) auf Gegenwart eines Aldehyds und von Aceton schließen. Bei einem anderen Versuche wurde der Rohrinhalt mit Kalilauge unter Kühlung genau neutralisiert. In Äther lösten sich trotz tagelanger Behandlung in Schacherl's Extraktionsapparat nur Spuren einer weichen harzartigen Substanz; dagegen erhielt ich durch Zusatz von

absolutem Alkohol und von entwässertem Natriumsulfat zwei Schichten. Die alkoholische wurde mittels Scheidetrichters getrennt und destillierte nach Verdunsten des Alkohols zwischen 214 bis 215° über. Dieser Siedepunkt sowie die leichte Löslichkeit in Alkohol und Wasser ließen auf Trimethylenglykol schließen, so daß ich eine Analyse für unnötig hielt.

Da bei dem oben erwähnten Versuche eine beträchtliche Menge Glykol entstand, welche nicht weiter in Reaktion trat, so verwendete ich bei den nächsten Einwirkungen nunmehr die siebenfache Volummenge an Wasser. Ich erhielt zwar wieder einen Teil Glykol, aber etwas mehr von den niedrig siedenden Körpern. Diese versuchte ich erst durch öfteres Abdestillieren jedes ersten Drittels von den großen Wassermengen zu trennen; das Thermometer sank aber nur bis gegen 80°. Der Versuch, durch Zusatz von Pottasche oder Natriumsulfat eine Trennung zu bewerkstelligen, schlug wegen der geringen Mengen, die sich abschieden, fehl. Um dennoch die in Wasser gelösten flüchtigen Körper zu erkennen und zu charakterisieren, versetzte ich die flüchtigsten Fraktionen mit Silberoxyd, wobei gelinde Erwärmung eintrat. Ich erhitzte bis zum Verschwinden des Aldehydgeruches am Rückflußkühler und destillierte dann unter guter Kühlung das präsumierte unangegriffene Keton ab. Der Rückstand im Kölbchen wurde durch einen Heißwassertrichter heiß filtriert und im Exsikkator über Schwefelsäure verdunsten gelassen. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren und Abfiltrieren von dem sich immer wieder abscheidenden Silber schied sich das Silbersalz in Form von feinen Kryställchen ab, welche analysiert wurden.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0·0943 *g* Substanz lieferten 0·0552 *g* Ag.

In 100 Teilen:

Gefunden	Berechnet für $C_3H_5O_2Ag$
58·53	59·67

Daß die Zahlen nicht ganz auf propionsaures Silber stimmen, ist wohl darauf zurückzuführen, daß der Propion-

aldehyd unter der Einwirkung der freien Bromwasserstoffsäure sich teilweise zu Methyläthylacrolein kondensiert, welches durch Silberoxyd in methyläthylacrylsaures Silber übergeführt wird und die Prozentzahl des Silbers etwas herabdrückt. In der Tat war auch Methyläthylacrolein vorhanden, wie ich am Auftreten seines charakteristischen Geruches erkannte.

Das oben erwähnte Destillat zeigte, nachdem durch öfteres Abdestillieren der ersten Partien die Siedetemperatur bis auf 70° gesunken war, alle für Aceton eigentümlichen Reaktionen (Jodoformreaktion, Nitroprussidreaktion, Indigosynthese). Auch wurde versucht, das gut charakterisierte Acetoxim darzustellen. Zu diesem Zwecke versetzte ich nach Angaben von Meyer, Janny[1] die wässerige Lösung mit einer kleinen Menge (2 *g*) Hydroxylaminchlorhydrat und der berechneten Menge Kali und erwärmte einige Stunden gelinde am Rückflußkühler. Hierauf neutralisierte ich die schwach alkalische Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure und nahm in Äther auf. Nach Verdunsten des Äthers bei Zimmertemperatur blieben einige der nadelförmigen, für Acetoxim bezeichnenden Krystalle zurück, deren Schmelzpunkt bei 62° lag (für Acetoxim 59 bis 60°).

Bei Versuchen, unter gleichzeitiger Anwendung von wenig Wasser die Temperatur nicht bis auf 170° steigen zu lassen, blieb ein großer Teil des Bromids unverändert. Bei höherer Temperatur hingegen trat Verharzung ein und konnte aus den Harzmassen trotz sorgfältiger Fraktionierung im Vakuum keine konstant übergehende Fraktion isoliert werden.

Einen Versuch, der einigermaßen Einblick in die Beschaffenheit der höheren Produkte gewinnen ließ, will ich anführen.

Ich erwärmte ein Volum Trimethylenbromid mit 6 Volumen Wasser durch 30 Stunden auf 150°, um durch die lange Einwirkung bei relativ niedriger Temperatur eine gelindere, aber dennoch vollständigere Einwirkung zu erzielen. Es schied sich im Rohr abermals ein dunkles, kampferartig riechendes Öl an der Oberfläche ab, welches nach Neutralisation des

[1] Mayer, Janny, B., *15*, 1324.

Rohrinhaltes mit der Pipette von der übrigen Flüssigkeit getrennt wurde. Dieses Öl wurde mit geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet. Es ging von 150 bis 200° über. Die Hauptfraktion zwischen 160 bis 170° wurde analysiert.

0·2991 *g* Substanz lieferten 0·8184 *g* CO_2 und 0·2604 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für Mesityloxyd	Berechnet für Phoron
C	74·62	73·47	78·26
H	9·76	10·50	10·14

Nach dem Geruch und Bromadditionsvermögen der betreffenden Fraktion ließ sie sich als ein Gemenge von Phoron und Mesityloxyd auffassen, entstanden bei der Kondensation des Aceton in bromwasserstoffsaurer Lösung. Um die Anwesenheit dieser beiden Körper zu beweisen, führte ich nach einer Angabe von Claisen[1] das Gemenge durch Zusatz eines Tropfens H_2SO_4 und Erwärmen im Rohre auf 150° teilweise wieder in Aceton über; dieses konnte durch seine charakteristischen Reaktionen in der wässerigen Lösung, die unter 100° überdestillierte, qualitativ nachgewiesen werden.

Die bei diesem Versuch aus der vom Öl getrennten wässerigen Lösung zuerst abdestillierten flüchtigen Teile, welche stark nach Methyläthylakrolein rochen und Silberlösung reduzierten, wurden mit feuchtem Silberoxyd versetzt und in der schon erwähnten Weise behandelt. Das Silbersalz wurde analysiert.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0·1025 *g* Substanz lieferten 0·0553 *g* Ag.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_9O_2Ag$	Berechnet für $C_2H_5CO_2Ag$
Ag	53·95	48·87	59·67

[1] Annalen, *180*, 18.

Die gefundenen Prozente Silber liegen beiläufig in der Mitte zwischen den für propionsaures und methyläthylacrylsaures Silber berechneten Zahlen.

Um die Kondensation des Aldehydes und Ketones zu verhindern, versuchte ich durch Zusatz eines geringen Überschusses von fein pulverisiertem Bleioxyd die entstehende Bromwasserstoffsäure zu binden. Ich erhielt bei diesem Versuche außer Spuren von Aceton und Propionaldehyd, welche qualitativ nachgewiesen wurden, als Hauptprodukt Trimethylenglykol, welches nach Zusatz von entwässertem Natriumsulfat mit absolutem Alkohol extrahiert wurde.

Die Einwirkung von Schwefelsäure auf Trimethylenglykol.

Zur Darstellung des Trimethylenglykols bediente ich mich der Angaben von Niederist,[1] der Trimethylenbromid mit der 35fachen Menge Wasser am Rückflußkühler kochte und dabei fast glatt Trimethylenglykol erhielt.

Bei dem ersten Versuche versetzte ich Trimethylenglykol mit achtprozentiger Schwefelsäure, und zwar verwendete ich die fünffache Volummenge und erhitzte durch 7 Stunden im Rohr auf 170°. Beim Öffnen war fast kein Druck vorhanden; ich destillierte nun die ersten Partien öfters ab und erhielt eine aldehydartig riechende wässerige Lösung, welche ammoniakalische Silberlösung reduzierte und die Jodoformreaktion gab; ein Versuch, mit verschiedenen Salzen auszusalzen, mißlang wegen der geringen Mengen. Den übrigen Rohrinhalt (Destillationsrückstand) neutralisierte ich vorsichtig mit Kali und versuchte mit Äther zu extrahieren, was jedoch nicht gelang. Hingegen konnte ein Teil unveränderten Glykols (Siedepunkt 214 bis 215° durch absoluten Alkohol ausgezogen werden.

Beim Erhitzen des Glykols mit dem fünffachen Volum 5prozentiger Schwefelsäure durch 7 Stunden auf 170° erhielt ich einige Tropfen der niedrig siedenden Körper, welche nach öfterem Destillieren bei 65° übergingen und sowohl Aldehyd- wie auch Ketonreaktion zeigten. Ich versetzte analog wie beim

[1] Über Trimethylenglykol und Trimethylenbasen (Gustav Niederist) Monatshefte für Chemie (1882), S. 838.

Trimethylenbromid mit feuchtem Silberoxyd und erwärmte 4 Stunden lang am Rückflußkühler. Nach dem Erkalten destillierte ich das unveränderte Keton ab. Dieses Destillat zeigte alle für Aceton charakteristischen Reaktionen.

Der Destillationsrückstand wurde vom überschüssigen Silberoxyd heiß abfiltriert und im Vakuum über Schwefelsäure eingeengt. Nach öfterem Umkrystallisieren blieben feine Krystalle zurück, die getrocknet und analysiert annähernd auf propionsaures Silber stimmten.

0·1003 *g* Substanz gaben 0·0603 *g* Ag.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_3H_5O_2$
Ag	60·11	59·67

Ein kleiner Teil, welcher vor der Behandlung mit Silberoxyd mit Kali erwärmt wurde, zeigte den Methyläthylakroleingeruch. Aus dem Rohrinhalt nach Entfernung der flüchtigen Anteile konnte durch Eintragen von Natriumsulfat und von Alkohol ein Teil des ursprünglich verwendeten Glykols extrahiert werden.

Um die sehr geringen Ausbeuten an Aldehyd und Keton zu vermehren, versuchte ich durch Anwendung von 20prozentiger Schwefelsäure das ganze Glykol in Reaktion zu bringen. Ich erwärmte bis 160° im Rohr und es schieden sich reichlich harzartige Massen ab, welche in Äther leicht löslich waren, sich aber nicht destillieren ließen. Von den niedrig siedenden Körpern, welche stark nach Methyläthylakrolein rochen, war dagegen sehr wenig vorhanden. Ich behandelte das Gemenge abermals mit feuchtem Silberoxyd.

Die Analyse des Silbersalzes ergab folgende Zahlen:

0·1239 *g* Substanz lieferten 0·0631 *g* Ag.

In 100 Teilen: 50·93 Ag.

Also abermals ein Mittelwert zwischen den für die Silbersalze der Methyläthylakrylsäure und Propionsäure berechneten Zahlen. Der abdestillierte Teil gab nur eine sehr schwach

Jodoformreaktion. Bei Anwendung von 30prozentiger Schwefelsäure trat schon beim Erwärmen auf 140° Verharzung ein und es konnte keine analysierbare Fraktion isoliert werden.

Um die Einwirkung von Wasser allein auf das Glykol zu untersuchen, erwärmte ich das letztere mit der zehnfachen Wassermenge durch 2 Tage auf 215 bis 220°; es erwies sich aber, nachdem ich den Inhalt öfters abdestilliert hatte, als vollkommen unangegriffen; setzte ich dagegen einen Tropfen Salzsäure zu und erwärmte unter obigen Bedingungen auf 220°, so zeigte es sich, daß Zersetzung eingetreten war. Bereits beim Öffnen wurde deutlich Geruch von Aceton und Aldehyd wahrgenommen. Ich behandelte das Destillat in der erwähnten Weise mit feuchtem Silberoxyd und analysierte das Silbersalz. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0·1304 *g* Substanz lieferten 0·0776 *g* Ag.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_5O_2Ag$
Ag	59·51	59·67

Die vom Silberoxyd zuerst abdestillierten Teile zeigten die Jodoformreaktion.

Die vorstehenden experimentellen Untersuchungen haben gezeigt, daß, wie zu erwarten war, Trimethylenglykol mit verdünnten Säuren dieselben Produkte liefert wie Trimethylenbromid mit Wasser. Auch darin hat sich die eingangs ausgesprochene Erwartung bestätigt, daß Propionaldehyd und Aceton sich unter diesen Umständen bilden, wogegen ich die Bildung eines ringförmigen Doppeloxydes $C_{12}H_{24}O_2$ nicht beobachtet habe.

Daß immer nur sehr wenig Propionaldehyd und Aceton erhalten wurde, mag wohl darin seinen Grund haben, daß bei der Anwendung stark verdünnter Säuren das Glykol nur sehr wenig angegriffen wurde. Wendet man aber etwas konzentriertere Säure an bei entsprechend hoher Temperatur, so bilden sich wohl Propionaldehyd und Aceton (wahrscheinlich unter vorübergehender Bildung von gewöhnlichem Propylenglykol, d. i. Propan-1, 2-diol, wodurch die Entstehung des ringförmigen

Doppeloxydes verhindert wird), erleiden aber zum größten Teile eine weitere Kondensation zu Methyläthylacrolein, Mesityloxyd, Phoron und noch höheren harzartigen Kondensationsprodukten.

Zum Schlusse erübrigt mir noch, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Hofrat Lieben sowie Herrn Dozenten Dr. C. Pomeranz für ihr reges Interesse meinen besten Dank auszusprechen.

Zur Kenntnis der Korksubstanz

(I. Mitteilung)

von

M. v. Schmidt.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Hochschule für Bodenkultur.

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. Dezember 1903.)

Die Phellonsäure.

Die bereits im Jahre 1787 von Brugnatelli[1] beobachtete Tatsache, daß der Kork beim Behandeln mit rauchender Salpetersäure Korksäure liefert, ließ auf das Vorhandensein von Fettsäuren oder deren Glyzeriden (siehe II. Abhandlung) schließen. Aber erst v. Höhnel[2] gelang es, nachzuweisen, daß der Kork einen durch Kalilauge verseifbaren Körper enthält. Er nannte ihn Suberin und betrachtete ihn als den wesentlichsten chemischen Bestandteil desselben.

Angeregt durch diesen Hinweis unternahm es Kügler,[3] diesen Körper näher zu studieren, indem er Korkmehl mit alkoholischem Kali extrahierte. Auf diese Weise erhielt er ein Gemenge von Kalisalzen verschiedener Fettsäuren, aus welchem er eine solche von der Formel $C_{22}H_{42}O_3$ isolierte, die er Phellonsäure benannte.

Gilson[4] bestätigte die Angaben Kügler's in bezug auf die Phellonsäure, wußte aber ebenso wenig wie sein Vorgänger

[1] Elementi di Chimica, tome II, p. 106.

[2] Akad. Ber., LXXVI.

[3] »Über das Suberin.« Inauguraldissertation der Universität Straßburg, 1884.

[4] »La Suberine et les cellules du Liège.« Abdruck aus der belgischen Zeitschrift »La Cellule«, Tome VI, Fascicule 1; Louvain 1890, bei Aug. Peters.

mehr als die empirische Formel und die Eigenschaften der Säure und einiger ihrer Salze darüber mitzuteilen.

Es erschien mir somit eine dankenswerte Aufgabe, die genannten Arbeiten zunächst zu kontrollieren und — wenn möglich — zur Aufklärung der gänzlich unbekannten Konstitution der Phellonsäure beizutragen.

Vorbereitende Operationen.

Zur Vornahme der ersten orientierenden Versuche hoffte ich, mit 500 *g* Kork mein Auslangen zu finden. Da ich eine Untersuchung aller seiner Bestandteile gelegentlich vorzunehmen beabsichtigte, so konnte ich nicht unmittelbar zur Verseifung schreiten, sondern war gezwungen, zunächst durch Lösungsmittel eine vorläufige Trennung der näheren Korkbestandteile anzustreben. Dementsprechend wurde der fein geraspelte Kork im Extraktionsapparate vorerst mit Benzol ausgezogen. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels hinterblieb eine gelblich gefärbte, krümlige Masse — das Cerin Kügler's —, die vorläufig beiseite gestellt wurde. Der Extraktion mit Benzol folgte eine solche mit Alkohol; sie gab eine tiefbraun gefärbte Lösung, welche als Hauptbestandteil Gerbstoffe enthielt. Der hiedurch nicht merklich veränderte Rückstand wurde mit einer dreiprozentigen Sodalösung, die nach Gilson keine Verseifung der Fette bewirkt, wiederholt ausgekocht, sodann mit heißem Wasser bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion gewaschen. Er war jetzt erheblich dunkler gefärbt und gab deutlich die Phloroglucinreaktion. Da die alkalischen Auszüge auf Zusatz von Salzsäure nur spärliche braune Flocken einer huminartigen Substanz lieferten, die wenig einladend für eine nähere Untersuchung war, so verzichtete ich auf ihre Verarbeitung. Als letzte vorbereitende Operation folgte eine Entfernung des im ausgelaugten Rückstand enthaltenen Lignins durch Kochen mit einer fünfprozentigen Lösung von Natriumbisulfit unter gleichzeitigem Einleiten von Schwefeldioxyd. Da nach erschöpfendem Auswaschen mit heißem Wasser durch Phloroglucin und Salzsäure keine Spur einer Rotfärbung hervorgebracht wurde, konnte auf die völlige

Abwesenheit der in der Technik als »inkrustierende Substanz« bezeichneten Körper geschlossen werden.

Darstellung der Phellonsäure.

Der so gereinigte Kork wurde mit einer dreiprozentigen Lösung von alkoholischem Kali eine Stunde lang vor dem Rückflußkühler gekocht, sodann heiß filtriert und der Rückstand mit stets erneuten Mengen von Alkohol so lange ausgekocht, bis die Lösung völlig farblos erschien.

A. Rückstand. Er war kaffeebraun gefärbt und lieferte beim Auskochen mit Wasser dunkel gefärbte Lösungen, aus welchen durch Salzsäure braune Flocken abgeschieden werden konnten; sein Gewicht betrug ungefähr 50% der ursprünglichen Korksubstanz. Daß er nicht bloß aus Zellulose bestand, war schon durch das Ansehen zu erkennen. Kupferoxydammoniak brachte nur einen Teil desselben in Lösung und was zurückblieb, war im Aussehen nur wenig von dem ursprünglichen Körper verschieden. Ein Versuch, die vorhandene Zellulose durch Kochen mit Glyzerinschwefelsäure in reinerer Form zu erhalten, ergab kein Resultat. Es scheint somit, daß die Grundsubstanz des Korkes neben Lignin und Zellulose noch andere Körper enthält, die der Untersuchung wert sind.

B. Filtrat. Das Verfahren, welches ich zur Isolierung der hier vorhandenen Phellonsäure von den übrigen anwesenden Fettsäuren versuchte, gründet sich auf die bemerkenswerte Tatsache, daß ihre Alkalisalze in Wasser so gut wie unlöslich sind, hingegen aus kochendem Alkohol umkrystallisiert werden können.

Sonach wurde zunächst der Alkohol abdestilliert und der stark gelb gefärbte Rückstand so lange mit Wasser ausgekocht, bis er rein weiß erschien. Da eine Filtration wegen der schleimigen Beschaffenheit des Kalisalzes sich als fast unmöglich erwies, blieb nichts übrig, als die Flüssigkeit abzuheben und den Niederschlag durch Dekantation zu waschen. Die Ausbeuten an Phellonsäure sind nach diesem Verfahren nichts weniger als befriedigend und dieses selbst nicht gerade expeditiv. Denn abgesehen davon, daß die trübe Flüssigkeit

mindestens 24 Stunden der Ruhe überlassen werden muß, um abgezogen werden zu können, scheint das in reinem Wasser unlösliche Kalisalz sich in der darüberstehenden Seifenlösung nicht unerheblich aufzulösen oder doch so weit emulgiert zu bleiben, daß man eine vollständige Lösung vor sich zu haben glaubt. Immerhin aber ist diese Methode noch das beste Mittel, um in verhältnismäßig kurzer Zeit zu einer, wenn auch bescheidenen Menge reiner Phellonsäure zu gelangen und der von Kügler versuchten Trennung durch fraktionierte Fällung mit Magnesiumsalzen vorzuziehen.

Das so erhaltene rohe Kalisalz wurde aus heißem Alkohol umkrystallisiert, die immer noch ein wenig gelblich gefärbte Mutterlauge durch Abdestillieren vom Alkohol befreit, der Rückstand in Wasser gelöst und mit den zuerst erhaltenen wässerigen Auszügen vereinigt. Aus diesen konnte durch Aussalzen mit Chlornatrium ein voluminöser Niederschlag erhalten werden, der — einmal ausgeschieden — auch in reinem Wasser unlöslich ist. Er erwies sich als das Natronsalz der Phellonsäure und konnte wie das Kalisalz durch fortgesetztes Waschen mit Wasser und schließliches Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt werden. Beide Salze lieferten nach der Zersetzung mit Salzsäure Phellonsäure, die nur aus Alkohol umkrystallisiert zu werden brauchte, um analysenfähig zu sein. Dieses sonst bei Fettsäuren nicht ratsame Lösungsmittel konnte hier unbedenklich in Anwendung gebracht werden, nachdem ein Vorversuch mich darüber belehrte, daß eine Esterifizierung auch bei lange fortgesetztem Kochen nicht zu befürchten war.

Die chlornatriumhältige Mutterlauge gab nach dem Ansäuern mit Salzsäure einen stark braun gefärbten, klebrigen Niederschlag, der auf dem Wasserbade leicht zusammengeschmolzen werden konnte und beim Erkalten zu einem weichen, aber deutlich krystallinischen Kuchen erstarrte. Er enthält alle übrigen vorhandenen Fettsäuren und wurde vorläufig beiseite gestellt.

Die so erhaltene Phellonsäure bildet schneeweiße, wenig ausgebildete Krystalle, die bei 96° schmelzen und beim Erkalten zu einer sehr harten, klingenden Masse erstarren. In kochendem Alkohol, Benzol und Eisessig löst sie sich

verhältnismäßig leicht, schwieriger in Äther und Essigäther und noch weniger in Petroleumäther.

Obgleich die von Kügler angegebenen Analysen mit jenen von Gilson sehr befriedigend übereinstimmen und der von mir ermittelte Schmelzpunkt der Säure, als mit jenem der genannten Autoren zusammenfallend, einen Zweifel an der Reinheit meines Präparates ausschloß, so hielt ich es doch für geraten, die Identität desselben auch analytisch festzustellen. Die Elementaranalyse der im Wasserstoffstrome bei 100° getrockneten Substanz ergab folgende Werte:

0·2052 *g* derselben gaben 0·5609 *g* Kohlensäure und 0·2214 *g* Wasser.

In 100 Teilen:	Gefunden	Berechnet für $C_{22}H_{42}O_3$
Kohlenstoff	74·47	74·58
Wasserstoff	12·02	11·86
Sauerstoff.....	13·51	13·56
	100·00	100·00

Da diese Zahlen befriedigend übereinstimmen, so war ich berechtigt, meine Säure als Phellonsäure anzusprechen.

Es war vorauszusehen, daß die Aufklärung einer hochmolekularen Verbindung dieser Art nicht von heute auf morgen und nur mit Zuhilfenahme größerer Mengen von Substanz (mein Vorrat an Phellonsäure belief sich auf etwa 10 *g*) erfolgen konnte. Ich beschloß daher, 10 *kg* Kork zu verarbeiten und erfülle hiemit eine Pflicht der Dankbarkeit, indem ich erwähne, daß die Munifizenz der Firma Viktor Alder mich in die Lage versetzte, die Bewältigung solcher Massen durchzuführen, die mir mit den beschränkten Hilfsmitteln des Laboratoriums kaum in absehbarer Zeit gelungen wäre.

Da mir die Untersuchung der Fettsäuren des Korkes in erster Linie am Herzen lag, so beschränkte sich die fabriksmäßige Verarbeitung des Materials auf eine Extraktion des Korkmehls mit Benzol und die Verseifung des Rückstandes mit alkoholischem Kali, welche Operationen mit anerkennenswerter Präzision vollzogen wurden.

Die Trennung der so erhaltenen rohen Kalisalze konnte nach unsäglichen Mühen durch die oben beschriebene Methode im Laboratorium erreicht werden und ergab eine Ausbeute von beiläufig 100 *g* reiner Phellonsäure, ungefähr ebenso viel phellonsäurehältigen Zwischenprodukten und zirka 2 *kg* roher Fettsäuren anderer Art.

Ermittlung der Molekulargröße, der Acetylzahl, des Sättigungsgrades.

Als erster und wichtigster Schritt erschien mir die Feststellung der bisher unbekannten Molekulargröße der Phellonsäure, welche nach der Siedemethode unter Anwendung von Chloroform als Lösungsmittel durchgeführt wurde und folgende Werte lieferte:

In 32·98 *g* $CHCl_3$ gaben:

Gramm Substanz	Siedepunktserhöhung	Molekulargewicht
0·1622	0·050	353
0·3502	0·100	381
0·5630	0·148	414
0·7558	0·220	357

Hieraus ergibt sich, daß die oben angeführte Formel $C_{22}H_{42}O_3$, der das Molekulargewicht 354 zukommt, als nach dieser Richtung hin korrekt betrachtet werden muß.

Daß die Phellonsäure einbasisch ist, hat Kügler durch die Analyse einiger Salze bereits nachgewiesen. Ob sie gesättigt oder ungesättigt ist, war noch festzustellen.

Ein nach dem v. Hübel'schen Verfahren vorgenommener Versuch zur Ermittlung der Jodzahl ergab ein negatives Resulsat. Ebenso wenig gelang es, Brom zu addieren und durch Kaliumpermanganat eine merkbare Einwirkung hervorzubringen. Sonach erscheint der Schluß berechtigt, daß die Phellonsäure in die Reihe der gesättigten Fettsäuren gehört, was mit ihrer Unveränderlichkeit auch bei höheren Temperaturen und Luftzutritt im Einklang steht.

Über die Stellung des dritten Sauerstoffatoms war bisher nichts Sicheres bekannt. Kügler beschränkt sich ohne Angabe

bestimmter Versuchsbedingungen auf die Registrierung der Tatsache, daß es ihm nicht gelang, »eine Acetylgruppe in den Ester einzuführen«. Es blieb daher das Vorhandensein einer Hydroxylgruppe eine strittige Frage, die ich zu lösen beflissen war. Zu diesem Zwecke wurden 3 *g* Phellonsäure mit einem Überschuß von Essigsäureanhydrid zwei Stunden lang vor dem Rückflußkühler gekocht, wobei völlige Auflösung eintrat. Das Reaktionsprodukt wurde in Wasser gegossen und der dadurch bewirkte Niederschlag mit stets erneuten Mengen von Wasser solange ausgekocht, bis keine Spur einer sauren Reaktion mehr wahrnehmbar war. Der so erhaltene Körper war etwas gelblich gefärbt, wurde daher zur Reinigung aus Alkohol umkrystallisiert. Er zeigte einen Schmelzpunkt von 80°, war also von der Phellonsäure verschieden und mutmaßlich ein Acetylprodukt.

Die übliche maßanalytische Methode zur Bestimmung der Acetylzahl konnte wegen der Unlöslichkeit des phellonsauren Kalis nicht wohl durchgeführt werden. Ich war daher genötigt, das folgende umständlichere Verfahren einzuschlagen.

0·6985 *g* des vermeintlichen Acetylproduktes wurden mit 50 cm^3 alkoholischer $^n/_2$ Kalilauge verseift. Nach dem Abdestillieren des Alkohols wurde der Rückstand mit Wasser ausgezogen und die Lösung auf 100 cm^3 gebracht. 50 cm^3 derselben, entsprechend 0·34925 *g* Acetylprodukt, wurden unter Zusatz von Metaphosphorsäure im Vakuum destilliert, wobei 30 cm^3 Natronlauge (1 cm^3 = 0·00255 *g* NaOH) vorgeschlagen wurden. Zum Zurücktitrieren wurden 16·1 cm^3 Schwefelsäure (1 cm^3 = 1 cm^3 NaOH) verbraucht, wonach zur Neutralisation der abgespaltenen Essigsäure 30—16·1 = 13·9 cm^3 Lauge erforderlich waren. Da diese 0·035445 *g* NaOH enthielten, so berechnet sich der Acetylgehalt der Verbindung mit 10·91 %, während die Formel $C_{24}H_{44}O_4$ 10·86 % verlangt.

Damit ist das Vorhandensein einer Hydroxylgruppe in der Phellonsäure nachgewiesen und Kügler's Vermutung, daß sie als eine Ketonsäure oder Aldehydsäure aufzufassen sei, widerlegt. Nichtsdestoweniger versuchte ich die Herstellung eines Oxims, die aber, wie vorauszusehen war, mißlang. Eine alkoholische Lösung von salzsaurem Hydroxylamin wurde mit Natron-

lauge neutralisiert, das ausgeschiedene Chlornatrium durch Filtration entfernt und in die klare Flüssigkeit Phellonsäure eingetragen. Da nach tagelangem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur nicht die geringste Einwirkung stattfand, wurde das Gemisch vor dem Rückflußkühler gekocht; aber auch in diesem Falle konnte aus der Lösung nichts anderes als unveränderte Phellonsäure gewonnen werden.

Ein Versuch, durch Behandlung mit Phosphortrichlorid das Hydroxyl der Phellonsäure gegen Chlor auszutauschen und dieses durch Wasserstoff zu ersetzen, ergab gleichfalls ein negatives Resultat. Mit Phosphorpentachlorid konnte zwar ein chlorhältiges Produkt erhalten werden, das aber zugleich Phosphor enthielt und trotz aller Mühe nicht davon zu befreien war.

Kalischmelze. — Phellogensäure.

Die Möglichkeit, durch Zerfall des Phellonsäuremoleküls zu Säuren von geringerem Kohlenstoffgehalt zu kommen und damit in eine bekannte Reihe zu gelangen, veranlaßte mich, die Einwirkung von schmelzendem Kalihydrat zu versuchen.

Um die günstigsten Versuchsbedingungen auszumitteln, wurden zunächst 5 *g* der Säure mit einer zur Verseifung hinreichenden Menge Kalilauge übergossen und auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht. Die trockene Masse wurde in eine Silberschale eingetragen, in der zuvor 50 *g* Kalihydrat mit Wasser angefeuchtet und durch vorsichtiges Erwärmen im Ölbade verflüssigt wurden. Ein deutlich wahrnehmbares Kriterium für das Eintreten der Reaktion konnte ich trotz aufmerksamen Beobachtens nicht entdecken. Ich ließ daher auf gut Glück die Temperatur allmählich bis auf 350° ansteigen und unterbrach dann das Erhitzen, um das Reaktionsprodukt des näheren zu besehen.

Da die Schmelze sich in Wasser völlig klar löste, so war damit bewiesen, daß nicht nur eine Einwirkung stattgefunden hatte, sondern daß diese bis zur völligen Umwandlung der Phellonsäure gediehen war. Damit war ein Anhaltspunkt gewonnen, die notwendige Temperatur und Zeitdauer der Schmelze empirisch auszumitteln. Es war dazu nichts weiter

nötig, als in den verschiedenen Stadien kleine Mengen der Schmelze auf ihre Löslichkeit in Wasser zu prüfen. Auf diese Weise fand ich, daß die Reaktion bereits bei 250° beginnt und bei dieser Temperatur zu Ende geführt werden kann. Es ergab sich ferner, daß ein Überschreiten dieser Minimalgrenze bis zu 350° noch keine erhebliche Verminderung der Ausbeute bewirkt, daß also eine Mitteltemperatur von 300° als die günstigste bezeichnet werden kann.

Auf Grund dieser Vorversuche wurde eine größere Menge Phellonsäure in entsprechender Weise verschmolzen. Die vollständig klare wässerige Lösung der Schmelze ließ auf Zusatz von Phosphorsäure weiße Flocken ausfallen, die durch Filtration von der sauren Flüssigkeit getrennt wurden; die Ausbeute an dieser rohen Säure betrug 90% der Phellonsäure.

Die phosphorsaure Lösung wurde im Vakuum destilliert. Ich erhielt ein deutlich sauer reagierendes Destillat, welches, mit Baryumcarbonat gekocht, filtriert und eingeengt, eine geringe Menge einer weißen Salzmasse hinterließ. Auf Zusatz von Schwefelsäure trat ein intensiver Geruch nach Buttersäure oder Valeriansäure auf, der die Gegenwart von allerdings geringen Mengen flüchtiger Fettsäuren erwies.

Die in der Kalischmelze entstandene nicht flüchtige Fettsäure mußte wiederholt aus Eisessig umkrystallisiert werden, um einen konstanten Schmelzpunkt zu erzielen. Ich fand ihn schließlich bei 121°. Diese Säure löst sich in allen Menstruen erheblich leichter als Phellonsäure. Aus Alkohol krystallisiert sie in feinen Nadeln. In reinem Essigäther ist sie auch in der Wärme nur wenig löslich und fällt beim Erkalten in scheinbar amorphen Flocken aus; enthält hingegen der Essigäther freie Essigsäure, wie dies bei einem von mir verwendeten älteren Präparate der Fall war, so erhält man kompakte, aus sternförmig gruppierten, derben Nadeln bestehende Krystalldrusen.

Die Analyse derselben gab folgende Resultate:

I. 0·1388 *g* Substanz gaben 0·3588 *g* Kohlensäure und 0·1420 *g* Wasser.
II. 0·1830 *g* Substanz gaben 0·4718 g Kohlensäure und 0·1820 *g* Wasser.

Hieraus berechnet sich:

	I	II	Mittel
Kohlenstoff	70·49	70·31	70·40
Wasserstoff	11·37	11·05	11·21
Sauerstoff	18·14	18·64	18·39

Die so erhaltenen Zahlen stimmen am besten mit der Formel $C_{21}H_{40}O_4$, welche verlangt:

Kohlenstoff	70·8
Wasserstoff	11·2
Sauerstoff	18·0.

Ob diese Formel oder ein Multiplum derselben die richtige Zusammensetzung des Moleküls repräsentiert, mußte die Bestimmung des Molekulargewichtes ergeben. Dieselbe wurde nach der Siedemethode unter Anwendung von Äthylenbromid als Lösungsmittel durchgeführt.

In 44·41 *g* Äthylenbromid gaben:

Gramm Substanz	Siedepunktserhöhung	Molekulargewicht
0·1008	0·042	348
0·1945	0·081	346
0·3072	0·112	398
0·3929	0·126	453

Da diese Zahlen mit dem aus der Formel $C_{21}H_{40}O_4$ berechneten Molekulargewicht 356 befriedigend übereinstimmen, so kann an dessen Richtigkeit nicht gezweifelt werden.

Es erübrigte noch die Basizitätsbestimmung der Säure und die Analyse ihrer Salze.

Zum Zwecke der ersteren wurde 1 *g* der Substanz in absolutem Alkohol gelöst und mit alkoholischer Natronlauge (bereitet durch Auflösen von metallischem Natrium in absolutem Alkohol) unter Zusatz von Phenolphtaleïn titriert. Es waren zur Neutralisation 28 cm^3 Lauge, entsprechend 0·2242 *g* NaOH nötig. Eine einbasische Säure dieser Zusammensetzung hätte nur die Hälfte dieser Natronmenge erfordert, eine zweibasische

verlangt 0·2246 *g* NaOH; somit muß die Säure als zweibasisch betrachtet werden.

Zur Bestätigung wurde das so erhaltene Natronsalz aus Alkohol umkrystallisiert, um die vorhandene Spur von Phenolphtaleïn zu entfernen und die Natriumbestimmung durchgeführt.

0·4660 *g* Substanz gaben 0·1605 *g* Natriumsulfat. Dem entspricht ein Natriumgehalt von 11·12%, während sich aus der Formel $C_{21}H_{38}O_4Na_2$ ein solcher von 11·5% berechnet.

Um jeden Zweifel an der Korrektheit der Säureformel zu beseitigen, wurde auch das Natronsalz der Elementaranalyse unterworfen.

0·2703 *g* desselben gaben, unter Zusatz von Kaliumbichromat verbrannt, 0·6226 *g* Kohlensäure und 0·2356 *g* Wasser.

Hieraus berechnet sich:

$$C = 62{\cdot}82$$
$$H = 9{\cdot}68,$$

was mit den der Formel $C_{21}H_{38}O_4Na_2$ entsprechenden Werten

$$C = 63{\cdot}00$$
$$H = 9{\cdot}50$$

zur Genüge übereinstimmt.

Die Entstehung der oben abgehandelten zweibasischen Säure, die ich Phellogensäure nennen will, läßt sich, wenn man von der gleichzeitigen Bildung der nur in ganz geringer Menge auftretenden flüchtigen Fettsäuren absieht, als eine durch den Sauerstoff der Luft bewirkte Oxydation auffassen, die durch die folgende Gleichung versinnlicht wird:

$$C_{22}H_{41}O_8K + 3KOH + 2O_2 = C_{21}H_{38}O_4K_2 + K_2CO_3 + 3H_2O.$$

Da die Phellogensäure durch Einwirkung von schmelzendem Kali auf Phellonsäure entsteht, mußte sie sich auch mit Umgehung dieser direkt aus Kork darstellen lassen; es war nur fraglich, ob ihre Trennung von den sonstigen Bestandteilen des Korkes sich in kurzem Wege durchführen ließ. Ich versuchte daher, 500 *g* Korkmehl partienweise mit Kali zu

verschmelzen, wobei ich wie zuvor die Temperatur zwischen 250 bis 300° erhielt. Beim Zersetzen der Schmelze mit Schwefelsäure schied sich zunächst ein tiefbraunes Öl ab, das beim Erkalten zu einem weichen Krystallkuchen erstarrte. Derselbe wurde mit siedendem Benzol extrahiert und die erhaltene Lösung durch Filtration von dem kohligen Rückstand getrennt. Aus der erkalteten Lösung schieden sich bräunliche, aber wohl ausgebildete Krystalle ab, die durch Umkrystallisieren aus Benzol zwar etwas heller wurden, aber immer noch deutlich gefärbt waren, trotzdem die Mutterlaugen bereits farblos erschienen. Auch mit Zuhilfenahme anderer Lösungsmittel gelang es nicht, ein vollkommen ungefärbtes Produkt zu erhalten.

Da mich ein Vorversuch darüber belehrt hatte, daß die Phellogensäure, mit der ich hier offenbar zu tun hatte, durch Kaliumpermanganat nicht angegriffen wird, so beschloß ich, dieses zur Entfärbung zu verwenden. Ich löste die Säure in verdünnter Lauge und ließ so lange tropfenweise Kaliumpermanganat einfließen, bis die anfangs stark gelb gefärbte Flüssigkeit farblos geworden war. Nach dem Abfiltrieren des ausgeschiedenen Mangandioxydes konnte die Säure durch Schwefelsäure nahezu völlig weiß abgeschieden und durch neuerliches Umkrystallisieren rein erhalten werden. Sie zeigte einen Schmelzpunkt von 121° und gab bei der Analyse die der Phellogensäure zukommenden Zahlen.

Verhalten der Phellonsäure gegen Brom.

Eine kleine Menge Phellonsäure wurde versuchsweise mit überschüssigem Brom im zugeschmolzenen Glasrohre 3 Stunden lang auf 100° erhitzt. Beim Öffnen des Rohres entwich reichlich Bromwasserstoff, ein Beweis, daß eine Einwirkung stattgefunden hatte.

Das Reaktionsprodukt wurde durch Erwärmen auf dem Wasserbade vom überschüssigen Brom befreit und aus Eisessig umkrystallisiert. Es bildete weiße, wenig entwickelte Krystalle, die bei 80 bis 81° schmolzen. Durch anhaltendes Kochen mit Kalilauge, leichter noch durch Schmelzen mit Kalihydrat, konnte alles Brom abgespalten werden, womit die Möglichkeit gegeben schien, zu einer Säure von niedrigerem

Kohlenstoffgehalt zu gelangen. Da aber der mir zur Verfügung stehende Rest der Phellonsäure für andere Versuche reserviert bleiben mußte, so versuchte ich, die Phellogensäure, von der ich eine größere Menge in Händen hatte, zum Zwecke des Abbaues zu verwenden, jedoch ohne Erfolg. Ich erhielt wohl ein bromhältiges Produkt, das aber trotz aller Bemühungen nicht analysenrein gemacht werden konnte. Zwar gelang es, die braun gefärbte, schmierige Masse durch Petroleumäther in eine ölige und eine krystallinische Fraktion zu zerlegen, doch zeigte diese letztere keinen scharfen Schmelzpunkt. Bei 76° erweichte die Masse, bei 80° war sie halbflüssig und erst gegen 100° erschien sie vollkommen transparent. Auch war sie immer noch gelblich gefärbt und trotz oftmaligen Umkrystallisierens aus den verschiedenartigsten Lösungsmitteln nicht völlig farblos zu erhalten. Es mußte daher der beabsichtigte Versuch als völlig aussichtslos aufgegeben werden.

Oxydation der Phellonsäure mit Salpetersäure. — Isophellogensäure.

Wird Phellonsäure mit konzentrierter Salpetersäure anhaltend gekocht, so löst sie sich schließlich völlig auf. Beim Verdampfen der Lösung auf dem Wasserbade hinterbleibt eine weiße, wachsartige Masse, die durch den Geruch die Anwesenheit flüchtiger Fettsäuren erkennen läßt. Benzol extrahiert daraus eine salbenartige Schmiere, während eine weiße Krystallmasse zurückbleibt, die in heißem Wasser ziemlich löslich ist und daraus umkrystallisiert werden kann; sie erwies sich als Korksäure. Wird der durch Benzol extrahierbare Teil abermals mit Salpetersäure behandelt, so erhält man neue Mengen von Korksäure neben einem Säuregemisch, das bei weiterer Oxydation wiederum Korksäure liefert usf. Man kann sonach behaupten, daß Korksäure das Endprodukt der Einwirkung ist. Die zahlreichen Zwischenprodukte zu isolieren, ist eine Arbeit, die große Quantitäten von Material voraussetzt, denn, wie ich mich überzeugte, sind sie nichts weniger als leicht zu trennen.

Stearinsäure, derselben Behandlung unterworfen, lieferte gleichfalls Korksäure. Es ist daher die letztere durchaus nicht

als charakteristisches Oxydationsprodukt der Phellonsäure zu betrachten, sondern sie entsteht vielmehr bei der Oxydation fast aller Fettsäuren.

Da sich aus diesem Verhalten keinerlei Schlüsse ziehen ließen, versuchte ich eine gemäßigte Oxydation mit verdünnter Salpetersäure, welche tatsächlich ein anderes Ergebnis lieferte.

5 *g* Phellonsäure wurden im Erlenmeyerkolben mit 100 *cm*³ eines Gemisches von einem Teil konzentrierter Salpetersäure mit vier Teilen Eisessig 24 Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt. Um die Konzentration der Säure konstant zu erhalten, wurde ein Rückflußkühler aufgesetzt. Die Reaktion erfolgt vollkommen ruhig unter kaum bemerkbarer Bildung von roten Dämpfen. Nach Ablauf der angegebenen Zeit war eine vollständige Lösung der Substanz eingetreten. Ich goß diese in Wasser, wobei sich ein flockiger weißer Niederschlag abschied, der abfiltriert und bis zum Verschwinden der sauren Reaktion gewaschen wurde.

Da das essigsaure Filtrat nach dem Eindampfen auf dem Wasserbade nur sehr geringe Mengen einer wachsartigen Substanz hinterließ, so mußte von einer Untersuchung dieser abgesehen werden.

Der auf dem Filter verbliebene Rückstand konnte durch Äther in einen leicht löslichen und einen schwer löslichen Anteil getrennt werden. Weder der eine noch der andere zeigte einen scharfen Schmelzpunkt und konnte auch durch Umkrystallisieren nicht dahin gebracht werden, was mich veranlaßte, eine Reinigung durch das Kalisalz zu versuchen. Dementsprechend wurden beide Partien mit verdünnter Kalilauge erwärmt, wobei sie sich völlig klar lösten, ein Beweis, daß keine unveränderte Phellonsäure mehr vorhanden war. Die Lösung war jetzt stark gelb gefärbt und ließ beim Erkalten das Kalisalz fast völlig weiß zu Boden fallen. Durch Absaugen, Waschen mit kleinen Mengen kalten Wassers und Umkrystallisieren aus Alkohol konnte es farblos erhalten werden. Die wässerige Lösung des gereinigten Kalisalzes, mit Salzsäure zersetzt, lieferte ein Säuregemenge, welches zwar frei von schmierigen Beimengungen, aber noch kein einheitlicher Körper

ar. Erst durch Umkrystallisieren aus Äther gelang es, die auptmasse in Form eines bei 100° schmelzenden, deutlich ystallinischen Körpers zu erhalten, während eine geringe enge einer Säure vom Schmelzpunkte 60 bis 65° aus den tterlaugen gewonnen wurde.

Die bei 100° schmelzende Säure ist in Alkohol, Aceton, nzol und Chloroform ziemlich leicht, in Äther und Petroleum-er nur schwierig löslich. Bei längerem Erhitzen auf 180° unt sie sich und verliert mehr an Gewicht, als durch hydridbildung erklärt werden kann.

Die Analyse ergab folgende Werte:

I. 0·1948 *g* Substanz gaben 0·5041 *g* Kohlensäure und 0·1993 *g* Wasser.
II. 0·1852 *g* Substanz gaben 0·4795 *g* Kohlensäure und 0·1905 *g* Wasser.

Dem entsprechen:

	I	II
Kohlenstoff	70·57	70·60
Wasserstoff	11·36	11·43
Sauerstoff	18·07	17·97

Hieraus berechnet sich die empirische Formel $C_{21}H_{40}O_4$, elche verlangt:

Kohlenstoff	70·8
Wasserstoff	11·2
Sauerstoff	18·0

Diese Säure hat also dieselbe Zusammensetzung wie die rch die Kalischmelze aus Phellonsäure erhaltene, ist aber ihr nicht identisch, wie der Schmelzpunkt und die Löslich-tsverhältnisse erkennen lassen. Es war also nötig, zunächst e Basizität zu ermitteln. Zu diesem Zwecke wurde ein Teil rselben in absolutem Alkohol gelöst und mit alkoholischer tronlauge unter Zusatz von Phenolphtaleïn titriert.

0·8667 *g* der Säure erforderten zur Neutralisation 12·9 cm^3 uge vom Titer 0·0132, entsprechend 0·17065 *g* NaOH. Da e Formel $C_{21}H_{40}O_4$ für eine Carboxylgruppe 0·09738 *g* atriumhydroxyd verlangt, somit für zwei 0·19476 *g*, so kann

es keinem Zweifel unterliegen, daß auch diese Säure zweibasisch ist.

Die bei fettsauren Salzen unvermeidliche Dissoziation in freies Alkali und saures Salz macht die maßanalytische Bestimmung der Basizität ungenau. Es war daher eine Kontrolle durch die Ermittlung des Natrongehaltes erwünscht, zu welchem Zwecke das Natronsalz durch zweimaliges Umkrystallisieren aus Alkohol vom anhaftenden Phenolphtaleïn befreit werden mußte.

0·3142 *g* des bei 160° getrockneten Salzes gaben 0·1056 *g* Natriumsulfat. Hieraus ergibt sich ein Natriumgehalt von 10·88%, der mit dem aus der Formel $C_{21}H_{38}O_4Na_2$ berechneten (11·5%) wenn auch nicht sehr scharf, so doch soweit übereinstimmt, daß damit die zweibasische Natur der Säure sichergestellt erscheint. Ich bezeichne diese mit der Phellogensäure isomere Substanz als Isophellogensäure.

Aus dem Gesagten ergibt sich, daß die Phellonsäure durch energische Oxydation beim Kochen mit konzentrierter Salpetersäure, ähnlich den meisten übrigen Fettsäuren, ein Gemisch verschiedenartiger intermediärer Oxydationsprodukte liefert, als deren letztes Glied die Korksäure betrachtet werden muß. Gemäßigte Oxydation mit verdünnter Salpetersäure hingegen führt zur Isophellogensäure. Diese letztere wird — wie ich festzustellen vermochte — durch Kochen mit konzentrierter Kalilauge nicht in Phellogensäure umgewandelt. Selbst Schmelzen mit Kalihydrat bewirkt diese Umwandlung nicht, denn die aus der Schmelze abgeschiedene Säure gab nicht nur dieselben analytischen Werte, sondern war auch ihrem Schmelzpunkt und Löslichkeitsverhältnissen nach unverändert geblieben.

Die Entstehung der genannten Säure kann durch die Gleichung

$$C_{22}H_{42}O_3 + 2O_2 = C_{21}H_{40}O_4 + CO_2 + H_2O$$

ausgedrückt werden.

Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Phellonsäure. — Jodphellansäure. — Isophellonsäure.

Als letzter Versuch zur Aufklärung der Konstitution der Phellonsäure wurde die Einwirkung von Jodwasserstoffsäure unter verschiedenen äußeren Umständen studiert.

Zunächst wurde eine Partie von 5 *g* der Substanz mit 0 *cm*³ Jodwasserstoffsäure vom spezifischen Gewichte 1·7 wei Stunden lang vor dem Rückflußkühler gekocht, das eaktionsprodukt mit schwefliger Säure entfärbt, durch ltration von der Flüssigkeit getrennt und nach erschöpfendem uswaschen mit Wasser aus Benzol umkrystallisiert. Da dieser örper sich hierin, wie auch in Äther, Alkohol und Petroleumher mit Leichtigkeit löste, mußte eine Einwirkung stattfunden haben. Eine qualitative Prüfung ergab, daß er jodltig war, doch lieferte die Jodbestimmung erheblich geringere ahlen, als sich aus der Formel $C_{22}H_{41}JO_2$ berechnen.

Aus 0·3867 *g* Substanz erhielt ich 0·1870 *g* Jodsilber, s einem Jodgehalt von 26·14% entspricht, während die eoretische Menge 27·37% beträgt. Die hier offenbar, wenn ch nicht vollkommen rein vorliegende Verbindung $C_{22}H_{41}JO_2$ g als Jodphellansäure bezeichnet werden.

Wird diese mit schwacher Kalilauge oder verdünnter Sodaung erwärmt, so löst sie sich vollkommen klar. Kocht man er die Lösung unter Ersatz des verdampfenden Wassers hrere Stunden lang, so wird alles Jod abgespalten und es heidet sich das unlösliche Alkalisalz der Phellonsäure ab, s welchem durch Zersetzung mit Salzsäure die Phellonsäure verändert erhalten werden kann.

Da die Möglichkeit nicht ausgeschlossen war, von diesem dprodukt zu der entsprechenden Fettsäure zu gelangen, so rsuchte ich eine Reduktion durch Kochen mit Zink und koholischer Salzsäure. Beim Erkalten der Lösung schieden ch weiße Krystallmassen ab, die bei 52 bis 53° schmolzen d sich bei näherer Prüfung als der Äthylester einer Säure wiesen. Diese selbst erhielt ich durch Verseifen des Esters t alkoholischer Kalilauge in Gestalt von undeutlich entckelten Krystallen, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren s Benzol einen konstanten Schmelzpunkt von 73° zeigten. e löst sich zum Unterschiede von Phellonsäure leicht in kalien, desgleichen in Alkohol, Äther und Benzol, schwieriger Petroleumäther. Es ist eine gesättigte Säure, denn ihre Jodhl ist gleich Null und Kaliumpermanganat in alkalischer ösung wirkt selbst in der Siedehitze nicht merklich auf sie

ein. Die Elementaranalyse der bei 100° getrockneten Substanz gab folgende Resultate.

I. 0·2253 *g* Substanz gaben 0·6160 *g* Kohlensäure und 0·2430 *g* Wasser, entsprechend 74·56% Kohlenstoff und 11·98% Wasserstoff.

II. 0·1724 *g* Substanz gaben 0·4713 *g* Kohlensäure und 0·1874 *g* Wasser, entsprechend 74·55% Kohlenstoff und 12·07% Wasserstoff.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{22}H_{42}O_8$	Gefunden	
		I	II
C.....	74·58	74·56	74·55
H.....	11·86	11·98	12·07

Wie aus der obigen Zusammenstellung ersichtlich ist, stimmen die gefundenen Zahlen sehr gut mit jenen der Phellonsäure überein, weshalb diese Säure als eine Isomere jener betrachtet werden muß; ich nenne sie Isophellonsäure.

Diese Isomerisierung konnte unmöglich erst durch die Behandlung des Esters mit alkoholischem Kali eingetreten sein, denn der bereits von Kügler dargestellte Phellonsäureäthylester liefert bei der Verseifung Phellonsäure. Sie war daher bereits durch die Einwirkung von Zink und alkoholischer Salzsäure veranlaßt worden, so daß der hiebei entstandene Ester jener der Isophellonsäure sein mußte, was mit seinem niedrigeren Schmelzpunkt (der Phellonsäureester schmilzt erst bei 66°) in Einklang steht.

Zum Beweis dessen wurde die Isophellonsäure durch Kochen mit alkoholischer Salzsäure in den Ester zurückverwandelt. Er war, wie der Schmelzpunkt 53° erkennen ließ, identisch mit jenem, welchem die Säure ihr Entstehen verdankte. Die Elementaranalyse ergab folgende Werte:

I. 0·2292 *g* der Substanz gaben 0·6317 *g* Kohlensäure und 0·2495 *g* Wasser, entsprechend 75·16% Kohlenstoff und 12·09% Wasserstoff.

II. 0·1865 *g* Substanz gaben 0·5150 *g* Kohlensäure und 0·2035 *g* Wasser, entsprechend 75·30% Kohlenstoff und 12·12% Wasserstoff.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{22}H_{41}O_3C_2H_5$	Gefunden I	Gefunden II
C.....	75·39	75·16	75·30
H.....	12·04	12·09	12·12

Obgleich im Hinblick auf das Ergebnis der Analyse kein Grund vorlag, die Korrektheit der Esterformel zu bezweifeln, so hielt ich doch der Vollständigkeit halber eine Bestimmung des Äthoxylgehaltes für geboten.

Derselbe wurde nach der Zeisel'schen Methode in dem vereinfachten Stritar'schen Apparate ermittelt, gab aber merkwürdigerweise viel zu geringe Zahlen. Während die theoretische Menge Äthoxyl 11·78% beträgt, fand ich bloß 8·58% und bei einer zweiten Bestimmung, welche ich durch Zusatz von etwas Essigsäureanhydrid zur Jodwasserstoffsäure zu verbessern hoffte, noch weniger. Ich erwähne diese für die vorliegende Arbeit ziemlich belanglose Tatsache, weil sie einen neuen Beleg dafür bildet, daß diese schöne Methode, welche bei dem derzeitigen Grad ihrer Vollkommenheit in den allermeisten Fällen haarscharfe Bestimmungen ermöglicht, doch unter Umständen versagen kann.

Wie aus dem Gesagten hervorgeht, hatte Jodwasserstoffsäure bei Siedetemperatur nicht in der erwarteten Weise reagiert. Ich versuchte daher eine Behandlung im zugeschmolzenen Glasrohre bei 220°, wobei ich höchst konzentrierte Säure (spezifisches Gewicht 1·9) 10 Stunden lang einwirken ließ. Beim Öffnen des Rohres zeigte sich nur ein mäßiger Druck. Das von Jodausscheidung fast schwarz gefärbte Reaktionsprodukt wurde wie zuvor mit schwefliger Säure entfärbt und aus Benzol umkrystallisiert. Es war wider Erwarten gleichfalls jodhältig und identisch mit dem früher erhaltenen. Ein Versuch, es in alkalischer Lösung mit Natriumamalgam bei gewöhnlicher Temperatur zu reduzieren, scheiterte an der geringen Löslichkeit des Natronsalzes bei Gegenwart von überschüssigem Alkali, infolge welcher es in kurzer Zeit ausgesalzen wurde, trotzdem ich für enorme Verdünnung der Lösung Sorge trug; ein Gleiches erfolgte beim Eintragen von metallischem Natrium

in die alkoholische Lösung der Säure. Da auch durch Einleiten von Salzsäuregas in eine wasserhältige ätherische Lösung der Substanz und Einlegen von metallischem Zink das Jod nur spurenweise abzuspalten war, mußten die Versuche in dieser Richtung eingestellt werden.

Um die Frage zu entscheiden, ob neben dem Jodprodukt nicht doch partiell eine Fettsäure entstanden war, wurde eine zweite Partie Phellonsäure unter denselben Umständen jodiert, das entstandene Produkt nach erfolgter Reinigung in Kalilauge gelöst und diese Lösung in einem mit einem Uhrglas bedeckten Kolben 24 Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt. Die von dem ausgeschiedenen Kalisalz der Phellonsäure getrennte Flüssigkeit gab beim Ansäuern mit Salzsäure keine Spur einer Trübung, womit die Abwesenheit jeder anderen höheren Fettsäure bewiesen war.

Da Jodwasserstoffsäure für sich allein auch bei 220° den Sauerstoff des Hydroxyls der Phellonsäure nicht zu entziehen vermochte, wurde ein dritter Versuch derselben Art unter Zusatz von Phosphor vorgenommen. Der überaus starke Druck beim Öffnen des Rohres ließ erkennen, daß diesmal die Reaktion einen anderen Verlauf genommen hatte. Tatsächlich erwies sich das mit schwefliger Säure entfärbte Reaktionsprodukt als nahezu frei von Jod. Chloroform entzog ihm eine geringe Menge einer weichen, wachsartigen Substanz, in welcher Jod nachgewiesen werden konnte, während die jodfreie Hauptmasse hierin sowie in den meisten übrigen Lösungsmitteln (Alkohol, Äther, Benzol etc.) nahezu vollkommen unlöslich und unverseifbar war. Durch kochenden Eisessig gelang es, sie in Lösung zu bringen. Beim Erkalten schieden sich körnige Massen ab, die auch unter dem Mikroskop nicht mit Bestimmtheit als Krystalle erkannt werden konnten und stark phosphorhältig waren. Sie schmolzen gegen 200° zu einer pechschwarzen zähen Flüssigkeit, nachdem sie sich schon vorher allmählich gebräunt hatten. Da ein Körper von solchen Eigenschaften kaum analysenrein zu erhalten ist und da auch die Kenntnis seiner Zusammensetzung schwerlich einen Einblick in die Konstitution der Phellonsäure ermöglicht hätte, so lag keine Veranlassung vor, mich weiter mit ihm zu beschäftigen.

Versuche in anderer Richtung anzustellen, verhinderte mich der Mangel an Material, wodurch meine Arbeit einen unfreiwilligen Abschluß fand.

Zum Schlusse kann ich nicht unterlassen, auf einen groben Irrtum hinzuweisen, der sich in die eingangs erwähnte Arbeit Gilson's eingeschlichen hat und dem qualitativen Nachweis der Phellonsäure gilt. Nach seinen Angaben soll die mit verdünnter alkoholischer Jodlösung befeuchtete Substanz beim Zusammenbringen mit Schwefelsäure eine rotviolette Färbung erzeugen. Die Tatsache ist richtig, kann aber nicht zur Erkennung der Phellonsäure verwertet werden, sondern eher zum Nachweis des Jods (wenn es eines solchen noch bedürfte), denn dieses ist es, das sich bei Gegenwart von Alkohol in Schwefelsäure mit violetter Farbe löst.

Ebenso inkorrekt ist die Behauptung, daß die violette Färbung, welche Kork beim Befeuchten mit wässeriger Kalilauge annimmt, auf die Gegenwart von Phellonsäure zurückzuführen ist. Wer jemals diesen Körper in der Hand gehabt hat, weiß, daß er in reinem Zustande durch Alkalilaugen nicht im mindesten gefärbt wird; es kann daher diese Reaktion der Korksubstanz nur durch andere darin enthaltene Stoffe hervorgebracht werden.

Zusammenfassung der festgestellten Tatsachen; nächstliegende Schlußfolgerungen.

1. Die Phellonsäure ist eine gesättigte einbasische Säure, deren Analyse zu der Kügler'schen Formel $C_{22}H_{42}O_3$ führt.

2. Sie besitzt vermöge der Anwesenheit eines außerhalb der Carboxylgruppe [1] stehenden Hydroxyls neben dem Charakter einer Säure auch den eines einatomigen Alkohols, denn sie bildet mit Essigsäureanhydrid die leicht verseifbare Monacetophellonsäure, mit Jodwasserstoffsäure eine jodhältige Säure,

[1] Für die Annahme, daß der Säurecharakter der Verbindung auf dem Vorhandensein eines Formylrestes =CHOH beruhen könne, liegt im Verhalten der Säure absolut kein Anhaltspunkt vor.

deren Jodgehalt dem der Formel $C_{22}H_{41}JO_2$ entsprechenden nahe kommt.

3. Durch Schmelzen der Phellonsäure mit Kali entsteht in 90prozentiger Ausbeute die zweibasische Phellogensäure, anscheinend $C_{21}H_{40}O_4$, durch Erwärmen mit Salpeter-Essigsäure die ihr isomere Isophellogensäure.

4. Isophellogensäure läßt sich selbst durch schmelzendes Kali nicht in Phellogensäure überführen. Beide Säuren sind daher nicht stereochemisch isomer, sondern strukturisomer.

5. Jodphellansäure $C_{22}H_{41}JO_2$ liefert beim Kochen mit Kalilauge das Salz der Phellonsäure, beim Kochen mit Alkohol in Gegenwart von Zink und Salzsäure den Äthylester der Isophellonsäure, einer Isomeren der Phellonsäure. Die Isophellonsäure konnte aus ihrem Ester dargestellt und mit Phellonsäure verglichen werden; eine andere genetische Beziehung zwischen den beiden Säuren als die hier angegebene war nicht aufzufinden.

6. Die violette Jodreaktion der Phellonsäure, wie sie Gilson angibt, existiert nicht. Ebensowenig ist die violette Färbung von Kork durch Kalilauge auf die Phellonsäure zurückzuführen.

Entferntere Schlußfolgerungen auf die Konstitution der Phellonsäure.

Angesichts der sub 1 gegebenen Charakteristik steht man vor der Wahl, die Phellonsäure entweder als eine gesättigte aliphatische Oxysäure $C_{22}H_{44}O_3$ zu betrachten, oder sie unter Festhaltung der durch meine und Kügler's übereinstimmende Aanlysen gestützten Formel $C_{22}H_{42}O_3$ in die gesättigten zyklischen Verbindungen einzureihen.

Wenn ich im nachstehenden diese letztere Auffassung als die wahrscheinlichere verteidige, so folge ich damit einer Anregung des Herrn Prof. Zeisel, der mir bei der Durchführung dieser Arbeit mit seiner reichen Erfahrung zur Seite stand. Ich erfülle daher nur eine Pflicht der Dankbarkeit, indem ich an dieser Stelle seiner Unterstützung loyal gedenke.

Wie aus der folgenden Gegenüberstellung zu ersehen ist, entfernen sich die erhaltenen analytischen Werte allerdings

nicht so sehr von den der Formel $C_{22}H_{44}O_3$ entsprechenden, daß sie aus diesem Grunde mit voller Sicherheit auszuschließen wäre.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für	
	Kügler	v. Schmidt	$C_{22}H_{42}O_3$	$C_{22}H_{44}O_3$
C	74·42	74·47	74·58	74·16
H	12·01	12·01	11·86	12·36

Doch spricht neben der Größe besonders das Vorzeichen der Abweichungen der gefundenen von den berechneten Werten eher für die wasserstoffärmere Formel.

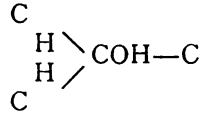
Abweichung der gefundenen Werte von den berechneten:

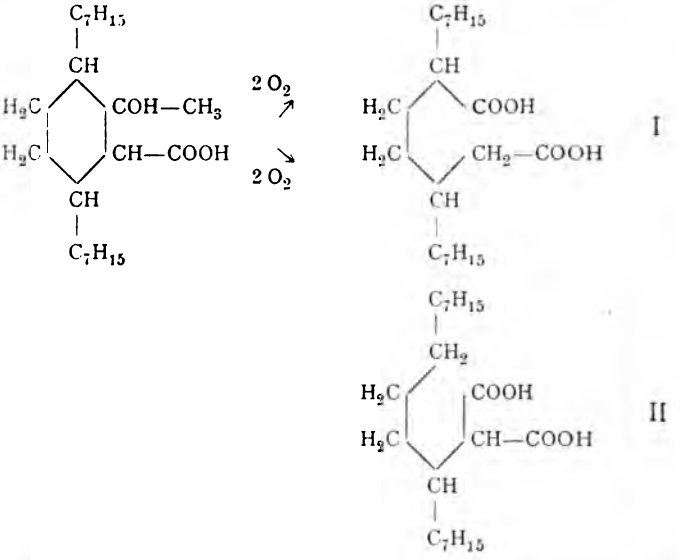
	Für $C_{22}H_{42}O_3$	Für $C_{22}H_{44}O_3$
C	−0·07	+0·29
H	+0·15	+0·26

Ein weiteres Argument für den zyklischen Bau des Phellonsäuremoleküls kann in der Tatsache erblickt werden, daß durch zwei verschiedene Oxydationsmittel — einerseits Kali und Sauerstoff, anderseits Salpetersäure — zwei strukturisomere zweibasische Säuren $C_{21}H_{40}O_4$ entstehen.

Aus der Zusammensetzung und dem Charakter der Phellogen- und Isophellogensäure ergibt sich zunächst, daß in beiden Fällen die Oxydation unter Absprengung eines Kohlenstoffatoms an jener Stelle des Moleküls vor sich gehen muß, an welcher sich das alkoholische Hydroxyl befindet. Nimmt man nun an, daß das mit dem Hydroxyl verbundene Kohlenstoffatom ein Glied eines an sich oder vermöge an ihm hängender Seitenketten nicht symmetrisch gebauten Kohlenstoffringes sei, so erscheint die Bildung der genannten Strukturisomeren möglich, wenn man die weitere, gewiß zulässige Annahme macht, daß der Ring bei beiden Oxydationen an verschiedenen Seiten des ursprünglich hydroxyltragenden Kohlenstoffatoms aufgespalten wird. Diese Vorstellung schließt in sich, daß das alkoholische Hydroxyl tertiär gebunden ist.

Das Gesagte läßt sich durch nachstehende Formelbilder veranschaulichen, an welchen alles, was in den obigen Annahmen nicht enthalten ist, wie Zahl der Ringglieder, Art und Stellung der Seitenketten usw., willkürlich angenommen wurde.

Hingegen glaube ich außer dem durch die Formeln zum Ausdruck gebrachten zyklischen Bau auch die Gegenwart der Gruppe  durch meine Beobachtungen und die vorausgehende Erörterung sehr wahrscheinlich gemacht zu haben.



Eine nach I konstituierte Säure sollte bei höherer Temperatur beständig und auch nicht zur Anhydridbildung geneigt sein, die andere müßte als substituierte Malonsäure unter diesen Umständen leicht Kohlensäure verlieren. Da nun die Isophellogensäure beim Erhitzen auf 180° tatsächlich mehr an Gewicht verlor, als der Bildung eines Anhydrides entsprochen hätte, so bin ich versucht, darin einen weiteren Beleg für die Wahrscheinlichkeit der angeführten Formelbilder zu erblicken.

Doch möchte ich vorläufig auf diesen Umstand kein besonderes Gewicht legen, da mir — ohne daß ich jetzt in der Lage wäre, dies nachzutragen — der Nachweis und die Quantitätsbestimmung der mutmaßlich abgespaltenen Kohlensäure fehlt, sowie die Beobachtung des Verhaltens der Phellogensäure unter analogen Bedingungen.

Es wäre nahegelegen, weitere Anhaltspunkte für die Ermittlung der Konstitution der Phellonsäure durch ihre und ihrer Abkömmlinge optische Untersuchung zu gewinnen. Leider standen dem teils die ungünstigen Löslichkeitsverhältnisse dieser Substanzen, teils die geringen Mengen, die mir schließlich davon übrig blieben, im Wege.

Zur Kenntnis der Korksubstanz

(II. Mitteilung)

von

M. v. Schmidt.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Hochschule für Bodenkultur.

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. Dezember 1903.)

Über den vermeintlichen Glyzeridcharakter der eigentlichen Korksubstanz.

Die in meiner ersten Abhandlung zitierte Arbeit Kügler's gibt der Vermutung Raum, daß sowohl der Chloroformextrakt, als auch der nur durch alkoholisches Kali ausziehbare Anteil des Korkes im wesentlichen aus den Glyzerinestern der Phellonsäure und anderer Fettsäuren besteht.

Das Vorhandensein von Fettsäuren hier wie dort konnte ich bestätigen; unwahrscheinlich aber schien mir die Annahme, daß diese in beiden Fraktionen als identische Verbindungen auftreten. Wäre dies der Fall, so könnte ich mir nicht erklären, weshalb der Kork auch im Zustande unfühlbarer Verteilung nur etwa 10% derselben an indifferente Lösungsmittel abgibt, während alkoholisches Kali den über 30% betragenden Rest mit Leichtigkeit völlig extrahiert.

Kügler führt dieses Verhalten darauf zurück, daß die Moleküle des Korkfettes zwischen den Zellulosemolekülen eingebettet liegen und daß diese letzteren dem Eindringen des Lösungsmittels einen energischen Widerstand entgegensetzen; alkoholisches Kali hingegen durchdringe die Zellulose, indem es in geringem Grade verändernd darauf einwirkt.

Diese Erklärung erscheint mir schon durch die von Kügler selbst mitgeteilte Tatsache widerlegt, daß eine 2 *cm* dicke Korkscheibe nach mehrtägiger Mazeration in Chloroform durchscheinend wird, denn dies ist offenbar nur möglich, wenn eine vollständige Durchtränkung mit dem Lösungsmittel stattfindet. Außerdem steht sie in Widerspruch mit den Untersuchungen v. Höhnel's, nach welchen sich die leicht extrahierbaren Cerinkrystalle in der Zelle selbst und als dünner Überzug der inneren Lamelle — des Zelluloseschlauches — vorfinden. Wenn also das Lösungsmittel bis in das Lumen der Zelle gelangt, so muß es zuvor die Holz- und Suberinlamelle durchdringen und unter diesen Umständen müßten auch die dort abgelagerten Substanzen völlig entfernt werden können, soferne sie überhaupt löslich sind.

Das auffällige Verhalten des Korkes gegen Lösungsmittel erklärt sich aber ganz ungezwungen, wenn man annimmt, daß die Korkfettsäuren in zwei verschiedenen Verbindungsformen zugegen sind: Ein kleiner Teil derselben in Gestalt von leicht löslichen Glyzeriden, die Hauptmenge aber in anderer Form — vielleicht als verseifbare Anhydride —, die den meisten Lösungsmitteln widerstehen und daher als solche nicht isoliert werden können.

Um völlige Klarheit in diese Verhältnisse zu bringen, waren folgende Fragen zu beantworten:

1. Enthält der Kork überhaupt Glyzeride?

2. Ist auch in dem mit Lösungsmitteln erschöpften Kork (der eigentlichen Korksubstanz) gebundenes Glyzerin enthalten?

3. Steht die Menge des Glyzerins in einem angemessenen Verhältnisse zur Quantität der Fettsäuren?

Von diesen Fragen hat Kügler nur die erste und auch diese nicht in ganz einwandfreier Weise beantwortet. Er erhielt aus den nach der Verseifung des Korkes und Abscheidung der Fettsäuren resultierenden Laugen durch Eindampfen und Extraktion des Salzrückstandes mit Alkohol einen gelb gefärbten Sirup, den er durch folgende Reaktionen mit Glyzerin identifizieren zu können glaubte.

1. Ein Tropfen dieser Flüssigkeit, mit einem Stückchen Kaliumhydrosulfat erhitzt, entwickelte Acroleïndämpfe.

2. Beim Erhitzen mit Oxalsäure auf 100° entwich Kohlendioxyd; auch konnte im Destillate des mit Wasser verdünnten Rückstandes Ameisensäure nachgewiesen werden.

3. Durch Behandlung mit Salpeterschwefelsäure entstand ein in Wasser unlösliches Öl, das explosive Eigenschaften zeigte.

4. Eine mit der alkalisch gemachten Flüssigkeit befeuchtete Boraxperle färbte die Flamme grün.

Von den hier angegebenen Reaktionen kann wohl nur die Acroleïnprobe als beweiskräftig gelten, obgleich auch bei dieser Täuschungen nicht ganz ausgeschlossen sind. Der Zerfall der Oxalsäure in Kohlendioxyd und Ameisensäure kann durch gar viele organische Substanzen und auch durch bloßes Erhitzen ohne diese veranlaßt werden und die Entstehung eines explosiven Körpers ist für die Gegenwart von Glyzerin nicht gerade charakteristisch. Auch die Grünfärbung der Flamme durch die Boraxperle flößt kein besonderes Vertrauen ein, da bekanntlich Erythrit und Mannit dasselbe Verhalten zeigen. Endlich kann der Befund Kügler's ebenso gut auf mangelhafte Entfernung extrahierbarer Glyzeride aus der eigentlichen Korksubstanz zurückgeführt werden.

Angesichts dieser Sachlage hielt ich es für geboten, den Nachweis des Glyzerins neuerdings zu versuchen und durch eine Quantitätsbestimmung zu ergänzen.

Zu diesem Zwecke wurde feinst geraspelter Kork durch feine Müllergaze gebeutelt und der erhaltene Staub der Reihe nach mit Chloroform, Alkohol, Sodalösung und Wasser erschöpfend extrahiert. Was hiebei ungelöst blieb, wurde mit alkoholischer Kalilauge verseift, der Alkohol abdestilliert, die Seife in Wasser aufgenommen und mit Essigsäure zersetzt. Das Gewicht der hiedurch abgeschiedenen Fettsäuren betrug 1·6 *g*.

Zur Berechnung des an diese Fettsäuren möglicherweise gebunden gewesenen Glyzerins wurden dieselben in Alkohol gelöst und unter Zusatz von Phenolphtaleïn mit Kalilauge titriert. Zur Neutralisation waren 13·7 cm^3 Lauge (1 cm^3 = 0·02369 *g* KOH), enthaltend 0·32455 *g* Kalihydrat erforderlich. Unter der Voraussetzung, daß je 3 Moleküle Ätzkali einem

Molekül Glyzerin entsprechen, berechnet sich dessen Menge mit 0·1779 *g*.

Die von den Fettsäuren getrennte saure Flüssigkeit wurde zur Bestimmung des Glyzerins nach Zeisel und Fanto[1] verwendet. Beim Einkochen dieser Lösung im schief gestellten Glaskolben schieden sich gelbe Flocken ab, die durch Filtration entfernt wurden. Bei weiterer Konzentration fielen neue Mengen desselben Körpers aus und nach dessen Entfernung ein drittes Mal. Schließlich erhielt ich eine klare, aber deutlich braungelb gefärbte Flüssigkeit, deren Volum auf 50 cm^3 gebracht wurde.

5 cm^3 derselben, in den Glyzerinbestimmungsapparat gebracht, gaben 0·064 *g* Jodsilber, entsprechend 0·0251 *g* Glyzerin. Rechnet man dieses auf die Gesamtlösung um, so ergibt sich der Glyzeringehalt derselben mit 0·251 *g*.

Vergleicht man diese Menge mit der aus dem Kaliverbrauch berechneten (0·177), so ergibt sich, daß die Lösung — wenn überhaupt Glyzerin darin enthalten war — noch andere Körper enthalten mußte, die unter diesen Umständen gleichfalls Jodsilber liefern. Tatsächlich erhielt ich aus dem erwähnten schwer löslichen Körper, der sich beim Konzentrieren der Glyzerinlösung abschied, neue Mengen von Jodsilber.

Um ihn vollständig zu entfernen und die Glyzerinbestimmung korrekter zu gestalten, wurde der Rest der Flüssigkeit mit frisch bereitetem Bleiessig gefällt, das Filtrat mit Natriumphosphat entbleit und abermals auf 50 cm^3 eingekocht. Es war jetzt erheblich heller, aber immer noch gelblich gefärbt. Aus 5 cm^3 desselben ($= {}^{9}/_{100}$ der ursprünglichen Menge) bekam ich 0·0398 *g* Jodsilber, entsprechend 0·01561 *g* Glyzerin, woraus sich der Glyzeringehalt der ursprünglichen Gesamtlösung mit 0·1405 *g* berechnet.

Wie ersichtlich stimmt dieser mit dem aus der Säurezahl der Fettsäuren berechneten (0·1779 *g*) annähernd überein, denn der Fehlbetrag ist durch die vielfachen Operationen, welche die Flüssigkeit durchzumachen hatte, leicht erklärt.

---

[1] Zeitschrift für das landwirtschaftliche Versuchswesen in Österreich, 1902.

Es hatte somit den Anschein, als ob tatsächlich die Fettsäuren des Korkes — wenigstens in dem mit Lösungsmitteln erschöpften Teile desselben — in Form von Glyzerinestern vorhanden wären. Einwandfrei jedoch war die Bestimmung keineswegs, da die Jodsilber liefernde Substanz nicht notwendigerweise Glyzerin gewesen sein mußte, sondern vielleicht ein anderer, durch Bleiessig nicht vollständig entfernbarer Körper war.

Um diese Bedenken zu zerstreuen, versuchte ich, den Rest der vermeintlichen Glyzerinlösung nach dem Vorgang von Törring[1] zu destillieren. Zur Vermeidung des Überspritzens der stark schäumenden Flüssigkeit wurde die Destillation zunächst bei Wasserbadtemperatur unter sehr mäßiger Druckverminderung vorgenommen, dann erst die Retorte in ein Luftbad gesenkt und die Operation bei vollem Vakuum der Wasserstrahlpumpe und einer Temperatur von 220° vollendet. Der trockene Retorteninhalt wurde mit etwa 10 cm^3 Wasser übergossen und dieses ein zweites Mal in gleicher Weise abdestilliert.

Das mit den Spülwässern vereinigte Destillat war farblos. Auf 50 cm^3 eingeengt, zeigte es einen deutlich gelben Stich. 5 cm^3 desselben wurden wie zuvor in den Apparat gebracht und mit Jodwasserstoffsäure gekocht. Das Ergebnis war überraschend. Ich erhielt wohl eine Opaleszenz der Silberlösung, die aber so unbedeutend war, daß durch den bloßen Augenschein auf die Abwesenheit des Glyzerins geschlossen werden konnte. Eine Wägung der abgeschiedenen Trübung bestätigte diese Vermutung, denn sie ergab das Vorhandensein von nur $2^1/_2$ *mg* Jodsilber. Nimmt man an, daß dieses aus Glyzerin entstanden war, so könnten in der zum Versuche verwendeten Lösung nur 0·98 *mg* enthalten sein, also in der ursprünglichen Gesamtflüssigkeit 12·4 *mg*, die zu der entsprechenden Menge Fettsäuren (1·6 *g*) in gar keinem Verhältnisse stehen.

Zum Überflusse wurde die Abwesenheit des Glyzerins auch durch die Acroleïnprobe festgestellt. Der Rest der Lösung wurde bis auf etwa 1 cm^3 eingekocht, dann im Proberöhrchen

[1] Landwirtschaftl. Versuchsstationen, *36*, 29.

unter Zusatz von Kaliumhydrosulfat zur Trockene gebracht und schließlich die Salzmasse bis zum Schmelzen erhitzt. Wie vorauszusehen war, konnte hiebei nicht der geringste Acroleïngeruch wahrgenommen werden. Da nach Versuchen von Zeisel und Fanto[1] auf diesem Wege noch die Gegenwart von 4 *mg* Glyzerin überzeugend nachgewiesen werden kann, so war ich wohl berechtigt, meine Lösung als glyzerinfrei zu betrachten.

Man könnte einwenden, daß die Anwesenheit größerer Mengen von Salzen und organischen Beimengungen das Übergehen des Glyzerins erschwerte und etwaige fehlerhafte Anordnung des Destillierapparates das ihrige dazu beitrug, die Ausbeute zu vermindern. Es war sonach die Abwesenheit des Glyzerins erst dann überzeugend konstatiert, wenn der Nachweis gelang, daß Glyzerin unter denselben Umständen doch der Hauptmenge nach überdestilliert.

Die aus Kork gewonnene mutmaßliche Glyzerinlösung enthielt relativ große Mengen von Natriumacetat und unbekannte, durch Bleiessig fällbare organische Substanzen. Um daher die Versuchsbedingungen möglichst ähnlich zu gestalten, wurde die Retorte mit einer reinen Glyzerinlösung von bekanntem Gehalte beschickt, deren Menge so bemessen wurde, daß darin 0·1405 *g* Glyzerin (also ebenso viel, als sich anscheinend aus der Analyse der mit Bleiessig gereinigten, aber nicht destillierten Lösung ergeben hatte) enthalten war. Dazu wurde 1 *g* Natriumacetat und ebenso viel Tannin[2] gebracht, was ungefähr der Menge des zuvor erhaltenen Destillationsrückstandes entsprach. Die Destillation wurde in derselben Retorte und demselben Luftbade bei gleicher Temperatur vorgenommen. Auch wurde die Zeitdauer und Luftverdünnung eingehalten, die beim ersten Versuch zur Anwendung kam. Das so erhaltene Destillat wurde wieder auf 50 cm^3 gebracht und auf seinen Glyzeringehalt geprüft. Ich erhielt aus 5 cm^3

[1] Mündliche Mitteilung.

[2] Da mir über die in den Verseifungslaugen des Korkes enthaltenen organischen Substanzen nichts weiter bekannt war, als daß sie durch Bleiessig fällbar sind, so wählte ich auf gut Glück Tannin zu ihrer Substitution, das sich wenigstens in dieser Hinsicht ebenso verhält.

desselben 0·035 *g* Jodsilber, entsprechend 0·01373 *g* Glyzerin. Auf die Gesamtflüssigkeit umgerechnet, ergibt sich der Glyzeringehalt des Destillates mit 0·1373 *g* gegen 0·1405 *g* der zum Versuch verwendeten Substanz.

Da sonach unter denselben Umständen fast alles Glyzerin überging, so kann aus dem negativen Ergebnisse des vorerwähnten Versuches wohl mit Sicherheit geschlossen werden, daß die eigentliche Korksubstanz nahezu frei davon ist.

Um die Frage zu entscheiden, ob der durch Chloroform ausziehbare Teil des Korkes Glyzerin enthält oder nicht, wurde zunächst eine kleine Menge dieses Extraktes mit Wasser anhaltend gekocht, um eine möglicherweise gebildete Chloroformverbindung zu zersetzen, sodann getrocknet und ohne weitere Vorbereitung in den Apparat gebracht.

0·1604 *g* dieser Substanz gaben 13 *mg* Jodsilber. Nimmt man an, daß die Jodsilber liefernde Substanz Glyzerin war, so müßte die abgewogene Menge 5 *mg* davon enthalten. Diese geringe Menge hat nichts Auffälliges, wenn man erwägt, daß gut ein Dritteil des Chloroformextraktes aus Cerin besteht, das — wie ich mich überzeugte — absolut kein Jodsilber gibt, und daß neben diesem auch noch andere Körper vorhanden sind, die sich in dieser Hinsicht indifferent verhalten. Überdies werden nach Zeisel und Fanto[1] Glyzeride durch Jodwasserstoffsäure nicht vollständig zersetzt, so daß die Ausbeuten an Glyzerin nur 75 bis 80% betragen. Jedenfalls hatte dieser Vorversuch die Möglichkeit der Gegenwart von Glyzerin ergeben, so daß dessen exakte Bestimmung versucht werden mußte.

Sonach wurden 1·445 *g* des Chloroformextraktes mit alkoholischem Kali verseift, der Alkohol abdestilliert und der Rückstand mit Essigsäure zerlegt. Die von den Fettsäuren getrennte Flüssigkeit wurde auf ein kleines Volum eingekocht, hierauf in der oben beschriebenen Weise destilliert. Das Destillat wurde auf 50 cm^3 gebracht. 5 cm^3 desselben gaben 0·0036 *g* Jodsilber. Es hätte sonach die Gesamtflüssigkeit 36 *mg* ergeben, was einem Glyzeringehalt von 14 *mg* entspricht.

[1] L. c.

Nimmt man den durchschnittlichen Glyzeringehalt der Fette mit 10% an, so wären in der genannten Extraktmenge 0·14 *g* Glyzeride, d. i. ziemlich genau 10% der Substanz.

Da bei Anwendung so geringer Substanzmengen die unvermeidlichen Versuchsfehler schon stark ins Gewicht fallen, so versuchte ich die Gegenwart des Glyzerins mit Zuhilfenahme größerer Quantitäten auf indirektem Wege festzustellen. Waren nämlich die im Chloroformauszug enthaltenen Fettsäuren an Glyzerin gebunden, so mußte ihr Gewicht durch die Verseifung um $^{19}/_{46}$ des vorhandenen Glyzerins vermindert werden. Sind dagegen nur freie Fettsäuren oder wachsartige Verbindungen zugegen, so darf ihr Gewicht hiedurch entweder gar keine Verminderung erleiden oder muß um ein Geringes zunehmen.

Zur Vornahme dieses Versuches wurden 3·6575 *g* des über Phosphorpentoxyd getrockneten Extraktes wie zuvor verseift, das entstandene Produkt mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt und die so erhaltenen Fettsäuren durch ein pergamentiertes Filter von der Flüssigkeit getrennt. Der Filterinhalt wurde mit Wasser erschöpfend gewaschen. Nachdem er lufttrocken geworden war, konnte er ohne Verlust vom Papier entfernt und in ein Wägefläschchen gebracht werden, worauf er, um eine mögliche Oxydation zu verhindern, gleichfalls im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet wurde. Ich erhielt auf diese Weise 3·319 *g* Fettsäuren. Der Gewichtsverlust betrug sonach 0·3385 *g*, d. i. etwas über 10%.

Daß dieser nur zum kleinsten Teile auf Rechnung des Glyzerins zu setzen ist, bewiesen neben dem Ergebnisse der oben angeführten direkten Bestimmung auch die stark braun gefärbten Mutterlaugen, welche auf die gleichzeitige Anwesenheit von organischen Substanzen hinwiesen, die weder Glyzeride noch Wachsarten sein können. Der Versuch war also aus diesem Grunde nicht konkludent, doch steht sein Ergebnis zum mindesten nicht in Widerspruch mit der vermuteten Gegenwart des Glyzerins. Dagegen gelang dessen Nachweis durch die Acroleïnprobe.

Zur Vornahme dieser wurde die von den Fettsäuren getrennte saure Flüssigkeit auf ein kleines Volum eingekocht und in der zuvor geschilderten Weise mit Kaliumhydrosulfat

erhitzt. Hiebei entstanden Acroleïndämpfe in solcher Menge, daß an dem Vorhandensein des Glyzerins nicht mehr gezweifelt werden konnte.

Zusammenfassung: 1. Der durch Chloroform extrahierbare Teil des Korkes enthält neben Cerin und anderen nicht näher untersuchten Körpern auch Glyzeride von Fettsäuren in nicht zu vernachlässigender Menge. 2. Die eigentliche Korksubstanz ist frei von Glyzeriden oder enthält nur so geringe Mengen derselben, daß diese zu den hier in anderer Bindungsform vorhandenen Fettsäuren auch nicht entfernt in einem komensurablen Verhältnisse stehen.

In welcher Form die Hauptmenge der Fettsäuren im Suberin enthalten ist, kann wegen der Unmöglichkeit, sie in ihrem nativen Zustande zu isolieren, auf direktem Wege wohl kaum festgestellt werden. Doch läßt sich vermuten, daß man es hier mit verseifbaren Anhydriden zu tun hat. Ob diese bereits im frischen Kork präformiert enthalten oder erst posthum entstanden sind, ließe sich durch Untersuchung des Korkes in verschiedenen Altersstadien vielleicht erweisen. Wenn man erwägt, daß Flaschenkork 7 bis 15 Jahre alt werden muß, bevor er geerntet werden kann, so ist wohl die Möglichkeit gegeben, daß die ursprünglich darin enthaltenen Substanzen bis dahin ihre Zusammensetzung ändern.

Über die Reaktionsfähigkeit substituierter Phloroglucine bei der Fluoronbildung

von

A. Schreier und **F. Wenzel.**

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. Dezember 1903.)

Anläßlich einer eingehenderen Untersuchung über das bei der Kondensation von Dimethylphloroglucin mit seinem Aldehyd in quantitativer Ausbeute entstehende Fluoron, die wir demnächst publizieren werden, schien es uns von Interesse, den Einfluß verschiedener Substituenten auf die Kondensationsfähigkeit der homologen Phloroglucine mit Orthooxyaldehyden zu prüfen. In der Arbeit von Weidel und Wenzel[1] wurde bereits darauf hingewiesen, daß das Dimethylphloroglucin bei der Kondensation mit Salicylaldehyd zu einer gut krystallisierten Verbindung führt, die dann von Liebschütz und Wenzel[2] näher untersucht wurde. Das Phloroglucin dagegen, sowie das Methylphloroglucin liefern krystallisierte Verbindungen nur in schlechter Ausbeute, weswegen es wahrscheinlich schien, daß die Anwesenheit der zwei Methylgruppen es ist, welche im vorerwähnten Falle die Bildung des Kondensationsproduktes wesentlich begünstigt. Um nun zu konstatieren, ob auch andere Substituenten einen ähnlichen Einfluß auf die vollständige Bildung krystallisierter Fluorone nehmen, haben wir einerseits die Kondensation des methylphloroglucincarbonsauren Kalis,

[1] Monatshefte für Chemie, *21*, 62.

[2] Siehe die vorhergehende Arbeit.

anderseits die des Monobrommethylphloroglucins mit Salicyl-aldehyd untersucht. Dabei ergab sich, daß die Methylphloro-glucincarbonsäure, respektive deren Kalisalz bei der durch konzentrierte Salzsäure bewirkten Kondensation rasch und in guter Ausbeute einen schön krystallisierten Körper ausscheidet, während das Monobrommethylphloroglucin zwar, wie die ein-tretende Rotfärbung andeutet, ebenfalls eine Kondensation eingeht, ohne aber das hiebei entstehende Produkt als festen Körper abzuscheiden; erst beim Versetzen des Reaktions-gemisches mit Wasser kann ein harziges Produkt gefällt werden, das auch durch wiederholtes Behandeln mit den verschiedensten Lösungsmitteln nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte. Es erscheint somit der Schluß gerechtfertigt, daß es nicht allein auf die Anwesenheit zweier Substituenten an-kommt, sondern daß auch die Natur derselben für die Leichtig-keit der Fluoronbildung maßgebend ist.

Darstellung des methylphloroglucincarbonsauren Kali.

Da es wünschenswert war, zu den Kondensationsversuchen ein möglichst reines methylphloroglucincarbonsaures Kali zu verwenden, wurde das nach der üblichen Methode aus Methyl-phloroglucin durch Behandeln mit Kaliumbicarbonat bei 70° dargestellte Kalisalz zur weiteren Reinigung wiederholt mit Äther extrahiert, hierauf durch Kochen mit Alkohol gelöst und so von dem gleichzeitig ausgeschiedenen Kaliumbicarbonat getrennt. Die alkoholische Lösung wird durch Konzentration zum Krystallisieren gebracht und das ausgeschiedene Kalisalz durch weitere Krystallisation in ein absolut reines Produkt übergeführt, welches zu den Kondensationsversuchen ver-wendet wurde.

Kondensation des methylphloroglucincarbonsauren Kali mit Salicylaldehyd.

5 *g* des so erhaltenen Kalisalzes wurden in Eisessig gelöst und die berechnete Menge Salicylaldehyd (2·7 *g*) sowie 5 *cm*³ konzentrierte Salzsäure zugegeben. Beim Erwärmen färbt sich die anfangs hellgelbe Lösung alsbald tiefrot und unter deutlicher Kohlensäureentwicklung geht nun die eingeleitete Reaktion vor

selbst weiter. Zum Schlusse wird noch kurze Zeit mäßig erwärmt, worauf beim Abkühlen und Schütteln das Reaktionsgemisch zu einem Aggregat von feinen, roten Nädelchen erstarrt. Diese wurden nach dem Absaugen mit Eisessig und Wasser gewaschen, wobei die Krystallisation jedoch zerstört wurde, dann im Vakuum getrocknet und analysiert.

I. 0·4298 *g* Substanz gaben bei der Chlorbestimmung 0·2210 *g* AgCl.
II. 0·2425 *g* Substanz gaben 0·5332 *g* CO_2 und 0·1010 *g* H_2O.

In 100 Teilen wurden daher gefunden:

	Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_{10}O_5.HCl$	Berechnet für $C_{14}H_{10}O_3.HCl$
Cl	12·71	11·57	13·51
C	59·91	58·75	64·11
H	4·63	3·26	4·19

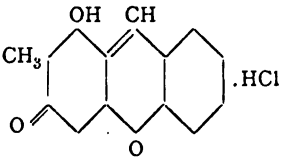
Durch diese Analysenresultate wurde es wahrscheinlich gemacht, daß bei der Kondensation ein Teil der Methylphloroglucincarbonsäure Kohlensäure abspaltet und so ein Gemisch zweier Fluorone erhalten wird. Als wir zum Zwecke der Reinigung dasselbe mit konzentrierter Salzsäure kochten, erhielten wir eine tiefrote Lösung, aus welcher sich nach dem Abfiltrieren von der geringen Menge des ungelösten Rückstandes schöne, violette, metallisch glänzende Krystalle ausschieden, die nach dem Trocknen im Vakuum analysiert wurden.

0·2090 *g* Substanz gaben 0·4874 *g* CO_2 und 0·0829 *g* H_2O.

In 100 Teilen waren:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{10}O_3.HCl$
C	63·60	64·11
H	4·36	4·19

Es zeigte sich also, daß bei der Digestion mit konzentrierter Salzsäure die etwa vorhandenen Carboxylgruppen vollständig zerstört werden, wodurch es verständlich wird, daß wir auf diese Weise zu einem Fluoron von der Formel



gelangten, welches bereits früher von Weidel und Wenzel[1] durch Kondensation des Methylphloroglucins mit Salicylaldehyd erhalten worden ist.

Die Tatsache, daß das Reaktionsgemisch bei der Kondensation alsbald krystallinisch erstarrte, läßt erkennen, daß die Anwesenheit der Carboxylgruppe einen günstigen Einfluß auf die Kondensationsfähigkeit des vorliegenden Phloroglucins hatte.

Als zweiten Fall haben wir die Kondensation des Monobrommethylphloroglucins mit Salicylaldehyd studiert. Da aber die direkte Bromierung des Methylphloroglucins, wie Böhm[2] gezeigt hat, nicht zum Mono-, sondern zum Dibrommethylphloroglucin führt, unterzogen wir die Methylphloroglucincarbonsäure der Bromierung in der Erwartung, so zu der Monobrommethylphloroglucincarbonsäure zu gelangen, aus der sich dann leicht durch Kohlensäureabspaltung das Monobrommethylphloroglucin gewinnen lassen mußte. Die ausgeführten Versuche bestätigten die Richtigkeit unserer Annahme; es ist jedoch bemerkenswert, daß bei der Bromierung stets ein Teil der Carbonsäure in das Methylphloroglucin übergeht, welches natürlich dann weiterhin das Dibrommethylphloroglucin liefert.

Bromierung der Methylphloroglucincarbonsäure.

Die aus dem früher beschriebenen Kalisalz durch Zersetzung mit Schwefelsäure gewonnene Carbonsäure (Schmelzpunkt 177°) wurde zum Zwecke der Bromierung in Methylalkohol aufgenommen und eine Lösung der berechneten Brommenge in Chloroform aus einem Tropftrichter allmählich zugefügt. Bevor noch das ganze Brom verbraucht ist, fällt ein weißer Körper heraus, der von der methylalkoholischen Lösung

---

[1] Monatshefte für Chemie, *21*, 62.

[2] Annalen, *302*, 178.

getrennt wird, zu welcher hierauf das restliche Brom hinzugefügt werden kann, wobei das Dibrommethylphloroglucin erhalten wird, während die zuerst ausgeschiedenen Krystalle sich als ein Gemisch der Monobrommethylphloroglucincarbonsäure mit Dibrommethylphloroglucin erwiesen.

Zu deren Trennung wird die abgesaugte Krystallmasse mit einer Lösung von Kaliumbicarbonat in Wasser behandelt, wodurch es gelingt, das Monobromprodukt in Form seines Kalisalzes in Lösung zu bringen, während das Dibrommethylphloroglucin zurückbleibt und durch seinen Schmelzpunkt, der nach dem Umkrystallisieren aus Benzol bei 132/4° lag, identifiziert werden konnte. Während aber Böhm,[1] welcher diesen Körper zuerst darstellte, sowie Herzig und Aigner,[2] welche denselben beim direkten Bromieren des Methylphloroglucins erhielten, von einer Analyse dieser anscheinend leicht veränderlichen Verbindung absahen, gelang es uns, das Dibrommethylphloroglucin vollständig weiß und analysenrein zu erhalten und sei es uns gestattet, deren Ergebnis hier anzuführen. Der wiederholt aus Wasser, sowie aus Alkohol unter Anwendung von Tierkohle umkrystallisierte Körper vom Schmelzpunkte 132/4° wurde nach dem Trocknen im Vakuum analysiert.

I. 0·2109 *g* Substanz gaben bei der Brombestimmung 0·2610 *g* AgBr.
II. 0·1920 *g* Substanz gaben 0·1990 *g* CO_2 und 0·0360 *g* H_2O.

In 100 Teilen waren daher:

	Gefunden	Berechnet auf $C_7H_6O_3Br_2$
Br	52·98	53·68
C	28·20	28·19
H	2·06	2·01

Die durch das Kaliumbicarbonat gelöste Brommethylphloroglucincarbonsäure fällt nach dem Ansäuern der Lösung mit Schwefelsäure in feinen weißen Nädelchen heraus, die bei 149° schmelzen; durch längeres Trocknen im Vakuum vom

[1] Annalen, *300*, 178.
[2] Monatshefte für Chemie, *21*, 500.

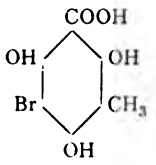
Krystallwasser befreit, zeigt die Substanz einen Schmelzpunkt von 159/61°, ebenso wie nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol. Die Analyse der bei 149° schmelzenden Verbindung ergab:

I. 0·2330 *g* Substanz gaben bei der Brombestimmung 0·1550 *g* AgBr.
II. 1·6446 *g* Substanz gaben bei der Kohlensäureabspaltung 0·1035 *g* CO_2.
III. 0·4141 *g* Substanz zeigten beim Trocknen bei 105° einen Verlust von 0·0265 *g* H_2O.

Es waren daher in 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_7O_5Br + H_2O$
Br	28·31	28·48
CO_2	15·89	15·65
H_2O	6·40	6·41

Es konnte also auf diese Weise für die vorliegende Verbindung die Formel



als erwiesen betrachtet werden.

Die Brommethylphloroglucincarbonsäure stellt weiße, in Methylalkohol lösliche Nädelchen dar, die mit Eisenchlorid Blaufärbung geben. Beim Aufkochen mit Wasser entwickelt sich Kohlensäure, wobei die blaue Farbe über Grün in Rot umschlägt und so die Bildung des Monobrommethylphloroglucins anzeigt, für welches die rote Eisenchloridreaktion charakteristisch ist.

Darstellung des Monobrommethylphloroglucins.

Die Monobrommethylphloroglucincarbonsäure wurde in gleicher Art, wie es behufs der angeführten Kohlensäurebestimmung geschah, durch Kochen mit Wasser in das Monobrommethylphloroglucin übergeführt. Zur Beschleunigung der Reaktion wurde durch die Lösung ein schwacher Luftstrom durchgesaugt, um die sich abspaltende Kohlensäure möglichst

rasch aus dem Reaktionsgemische zu entfernen. Es bleibt dann das Monobrommethylphloroglucin in Wasser gelöst zurück, um sich nach dem Abdunsten desselben in langen, durchsichtigen, strohgelben Nadeln auszuscheiden, die bei 129/30° schmelzen.

Beim Trocknen im Vakuum, sowie auch schon teilweise beim Liegen an der Luft verwittern dieselben, werden undurchsichtig und bilden dann ein Aggregat von grauen, spießigen Nädelchen, deren Analyse folgendes Resultat ergab:

0·2503 *g* Substanz gaben bei der Brombestimmung 0·2403 *g* AgBr.

In 100 Teilen waren:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_7O_3Br$
Br	36·48	36·53

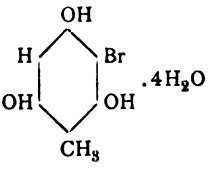
Die mit den aus Wasser erhaltenen gelben Krystallen vorgenommene Krystallwasserbestimmung ergab:

0·9375 *g* Substanz verloren beim Trocknen bei 100° 0·2310 *g* H_2O.

In 100 Teilen waren:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_7O_3Br.4H_2O$
H_2O	24·64	24·74

Dadurch konnte in Verbindung mit der zur Bildung dieses Körpers führenden, quantitativ verfolgten Kohlensäureabspaltung aus der Monobrommethylphloroglucincarbonsäure die Zusammensetzung und Konstitution des Monobrommethylphloroglucins als sicher angenommen und diesem die Formel



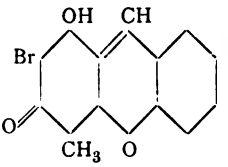
zugeschrieben werden.

Dieser Körper ist leicht löslich in Äther, Alkohol, Essigäther und heißem Wasser, sowie in Benzol und Chloroform, aus welchem er in weißen Nädelchen krystallisiert; dagegen

wird derselbe zum Unterschiede vom Dibrommethylphloroglucin von Ligroin nur schwierig aufgenommen. Eisenchlorid gibt in wässeriger Lösung eine blutrote Färbung.

Kondensation des Monobrommethylphloroglucins mit Salicylaldehyd.

1·12 *g* Monobrommethylphloroglucin wurden in Eisessig gelöst, 0·7 *g* Salicylaldehyd zugegeben und Chlorwasserstoff eingeleitet, wobei sich zwar die Lösung tiefrot färbte, ohne daß jedoch, wie im früher beschriebenen Falle, eine krystallinische Ausscheidung des gebildeten Kondensationsproduktes eintrat. Erst beim Fällen der Lösung mit Wasser konnte ein roter amorpher Körper abgeschieden werden, der zwar in Alkohol, Benzol sowie Chloroform löslich war, aber aus allen diesen Lösungsmitteln wieder in amorphem Zustande erhalten wird. Da sich so der Reinigung dieses Kondensationsproduktes, welches wohl als das Monooxybrommethylfluoron von der Formel:



anzusehen ist, derartige Schwierigkeiten entgegenstellten, mußte auf eine Analyse desselben verzichtet werden.

Allenfalls aber zeigt dieser Kondensationsversuch ganz deutlich, daß die Anwesenheit des eingeführten Bromatoms die Reaktion in ungünstigem Sinne beeinflußt.

Über das 5,7-Dimethyl-8-oxyfluoron

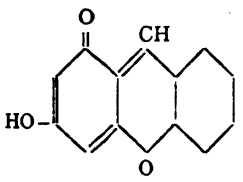
von

J. Liebschütz und **F. Wenzel.**

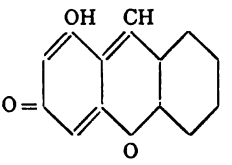
Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. Dezember 1903.)

Durch Kondensation von Phloroglucin und seinen beiden nächsten Homologen mit Salicylaldehyd erhielten H. Weidel und F. Wenzel[1] rot gefärbte Körper, die aus je einem Moleküle eines Phloroglucins und einem Moleküle Salicylaldehyd unter Austritt von 2 Molekülen Wasser entstanden waren und die mit Rücksicht auf ihre Zusammensetzung und intensive Färbung als Fluorone aufgefaßt wurden. Ein sicherer Beweis für diese Annahme ist in der vor mehreren Jahren veröffentlichten Arbeit nicht erbracht worden, indem die damals dargestellten Derivate es unentschieden lassen, ob die den Farbstoffcharakter der Produkte bedingende chinoide Bindung eine ortho- oder eine parachinoide ist, ob also dem roten Körper die Formel I oder II



I



II

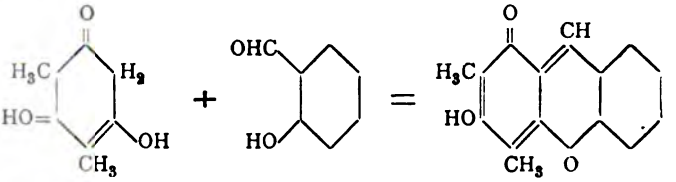
zugrunde liegt.

Um nun einerseits festzustellen, welcher der beiden Formeln die genannten Farbstoffe entsprechen und um anderseits die Reaktionsverhältnisse derartiger Atomkomplexe kennen zu

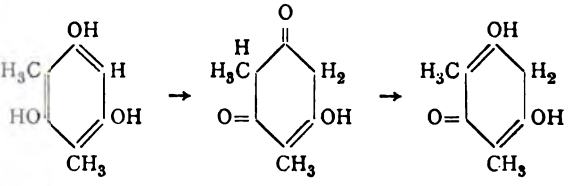
[1] Monatshefte für Chemie, XXI, 62.

lernen, haben wir das Kondensationsprodukt aus Dimethylphloroglucin und Salicylaldehyd, welches in der oben zitierten Abhandlung — und zwar, wie bald gezeigt werden wird, mit Recht — als 5,7-Dimethyl-8-oxyfluoron angesprochen wurde, einem genaueren Studium unterzogen, zumal die Krystallisationsfähigkeit der Derivate dieses Körpers immerhin einige Aussicht auf Erfolg gewährte.

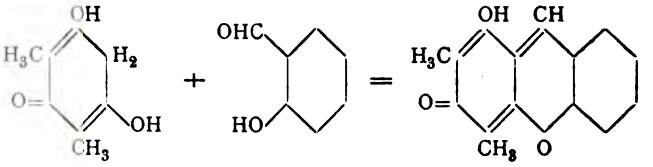
Mit Rücksicht auf die gebräuchlichen Vorstellungen von den Bindungsverhältnissen und Atomverschiebungen in einem Phloroglucinmoleküle war bei der Kondensation von Dimethylphloroglucin mit Salicylaldehyd die Bildung eines orthochinoiden Produktes viel wahrscheinlicher, da unter Lösung einer Doppelbindung und Verschiebung eines Wasserstoffatoms im Sinne der Gleichung



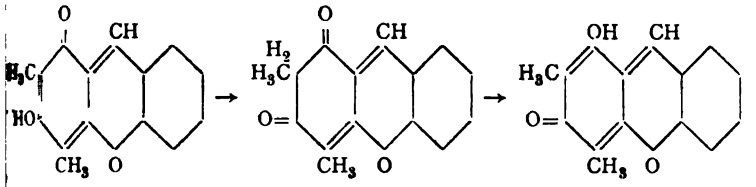
eine leichte Vereinigung der beiden Moleküle erfolgen kann, während für die Bildung eines Fluorons mit parachinoider Bindung notwendigerweise im Dimethylphloroglucin eine scheinbare Wanderung des Hydroxylwasserstoffes an das paraständige Kohlenstoffatom etwa in folgenden Phasen:



vor sich gehen muß, indem zunächst zwei Doppelbindungen aufgehen und eine neue sich bildet, ehe die Wasserabspaltung



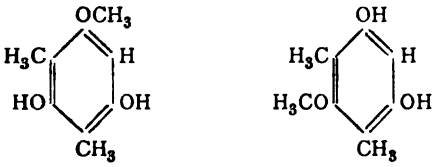
erfolgt, wenn nicht etwa das primär gebildete orthochinoide Kondensationsprodukt unter Verschiebung einer Doppelbindung



in das parachinoide Produkt übergeht.

Diese Verschiebung der Doppelbindung im Phloroglucin-Moleküle kann übrigens nicht sonderlich auffallend erscheinen, zumal wir gleiches bei der Bildung der Chinone, Diphenochinone etc. anzunehmen gewöhnt sind und außerdem bei der Entstehung der Di- und Triphenylmethanfarbstoffe, wie Pyronin, Pararosanilin, Aurin usw. eine analoge Wanderung eines Hydroxylwasserstoffes in die *p*-Stellung eintritt.

Während also für die orthochinoide Form des Dimethyloxyfluorons die leichte formelmäßige Bildung spricht, erscheint die parachinoide Form durch zahlreiche Analogiefälle gestützt. Um eine sichere Entscheidung treffen zu können, haben wir versucht, statt des Dimethylphloroglucins dessen beide isomere Monomethyläther



I II

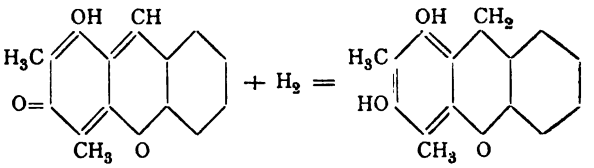
in die Kondensation einzuführen, von denen nur der erste ein Fluoronderivat zu liefern vermag.

Von diesen beiden Äthern ist der erste (I) von Weidel und Wenzel[1] erhalten und in seiner Stellung von C. Bosse[2] bestimmt worden, während den zweiten (II) B. Graetz[3] durch

[1] Monatshefte für Chemie, XIX, 244.
[2] Ebenda, XXI, 1021.
[3] Ebenda, XXIII, 103.

Methylierung der Dimethylphloroglucincarbonsäure darstellte, woraus folgt, daß in diesem die Methoxylgruppe zwischen den beiden Methylen sich befindet. In der Tat trat beim Versetzen einer Lösung der äquivalenten Mengen von Äther I und Salicylaldehyd in Eisessig mit konzentrierter Salzsäure sofort eine intensive hellrote Färbung auf, während bei Verwendung des Äthers II die Lösung zunächst farblos bleibt und erst nach längerer Zeit karminrot wird, um schließlich einen tiefroten pulverigen Körper abzuscheiden. Ein krystallisiertes analysenreines Produkt konnte trotz vieler Bemühungen in keinem Falle erhalten werden; doch erscheint die Beweisführung dadurch keineswegs beeinträchtigt, da einerseits durch Behandlung des Dimethyloxyfluorons mit Diazomethan ein methoxylhaltiger Sirup erhalten wurde, welcher in allen seinen Eigenschaften mit dem Kondensationsprodukte aus Äther I übereinstimmte und da anderseits nur dieses Kondensationsprodukt beim Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure das Dimethyloxyfluoron lieferte. Es erscheint demnach auf Grund dieser Beobachtungen die Annahme berechtigt, daß die Fluoronkondensation in der Parastellung zu der an der Kondensation beteiligten Methingruppe ein freies Hydroxyl zur Voraussetzung hat, welches durch intramolekulare Umlagerung in den für die Fluorone charakteristischen paraständigen Carboxylsauerstoff übergeht.

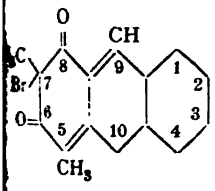
Bei der Behandlung mit Reduktionsmitteln nimmt das Dimethyloxyfluoron im Sinne der Gleichung

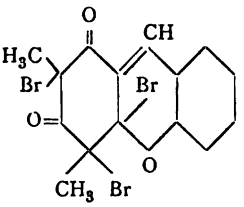


zwei Atome Wasserstoff auf und liefert die Leukoverbindung des Farbstoffes, welche nun zwei Hydroxyle enthält, wie durch die Existenz eines Diacetylderivates bewiesen wird.

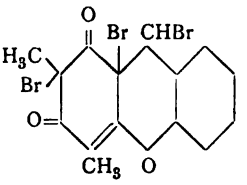
Schließlich haben wir die Einwirkung von Brom auf das Kondensationsprodukt studiert, wobei wir interessante Reaktionsverhältnisse auffanden. Bei der Einwirkung von zwei Atomen Brom wird unter Bildung von Bromwasserstoff zunächst

in Atom Wasserstoff durch Brom substituiert, indem ein onobromderivat gebildet wird. Mit Rücksicht auf die leichte romierbarkeit des Phloroglucins war es von vornherein wahrcheinlich, daß der Eintritt des Broms im Phloroglucinreste folgt ist. Da ferner das Monobromprodukt in Alkalien unlöslich t, muß das einzige vorhandene Hydroxyl bei der Bromierung itgespielt haben, indem durch Substitution des Wasserstoffes Hydroxyl entweder nach der Annahme von Benedict[1] ein romoxyl entstanden oder aber nach der Auffassung von ncke[2] ein Ketobromid gebildet worden ist. Dieses Monobromrivat ist imstande, weitere 2 Atome Brom zu addieren und geht in ein allerdings unbeständiges Tribromderivat über, welches n sehr reaktionsfähiges Bromatom enthält, indem dieses bei r Einwirkung von Alkohol schon in der Kälte quantitativ gen die Alkoxylgruppe ausgetauscht wird. Auch für diese ffallende Erscheinung finden wir Analogiefälle in den Arbeiten n Auwers und seinen Schülern,[3] welche gezeigt haben, daß bromierten *p*- und *o*-Kresolen und namentlich in den Homogen derselben ein in der Methylgruppe befindliches Bromatom derst reaktionsfähig ist. Nun sind in unserem Monobrommethyloxyfluoron noch zwei Doppelbindungen vorhanden, n denen wir eine größere Fähigkeit zur Addition von Brom raussetzen müssen, nämlich die Doppelbindung am Kohlenoff 5 im Phloroglucinringe und die Doppelbindung am Kohlenoff 9 des Mittelringes.





I.



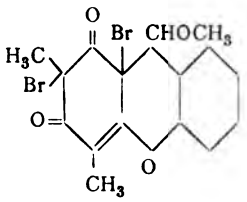
II.

Unter der Annahme, daß die Addition an der Doppelndung bei Kohlenstoff 5 erfolgt, würden wir ein Produkt (I)

[1] Monatshefte für Chemie, I, 349.
[2] Annalen, *257*, 133.
[3] Annalen, *302*, 76.

erhalten, welches an einem Kohlenstoffatom neben dem Sauerstoff ein Brom gebunden hat, für welche Kombination kein Analogiefall bekannt ist, wogegen die Addition an die Doppelbindung bei Kohlenstoff 9 einen Körper (II) entstehen läßt, in welchem das eine Bromatom in einer Weise an den Phloroglucinkern angelagert ist, wie man es für die Ketobromide bereits angenommen hat, während das zweite Bromatom die von Auwers geforderte Stellung in der Seitenkette einnimmt.

Unter der Voraussetzung von Formel II für das Tribromprodukt müßte dem durch Einwirkung von Methylalkohol aus demselben entstehenden Dibromäther die folgende Formel zukommen:



Experimenteller Teil.

Kondensation von 1,4,5-Trimethylphlorotriol mit Salicylaldehyd.

Beim Versetzen einer Lösung von 2 *g* 1,4,5-Trimethylphlorotriol (Äther I) und 1·6 *g* Salicylaldehyd in 10 cm^3 Eisessig mit 4 cm^3 konzentrierter Salzsäure trat sofort intensive Rotfärbung ein, ohne daß jedoch eine Ausscheidung von Krystallen erfolgt wäre. Um aus der Lösung einen festen Körper abzuscheiden, mußten wir selbe mit Wasser stark verdünnen. Nach dem Abfiltrieren hinterblieb eine hellrot gefärbte, harzige Masse, die sich aus keinem der gebräuchlichen Lösungsmitteln umkrystallisieren ließ, da sie sich immer wieder in Form eines glänzenden roten Lackes abschied. Derselbe war wohl in Methylalkohol, Alkohol, Äther und Benzol löslich, schwer löslich in Ligroin, unlöslich in Wasser. Auffallenderweise löst sich das Produkt in Soda und ist dieser Lösung durch Schütteln mit Äther nicht völlig zu entziehen. Durch Neutralisation der Sodalösung mit verdünnter H_2SO_4 fällt das Kondensationsprodukt

in Form eines amorphen, roten Pulvers aus. Analysenrein konnte die Substanz nicht erhalten werden, so daß bei den Methoxylbestimmungen stets ein beträchtliches Manko vorhanden war. Durch Erwärmen des Sirups mit konzentriertem HCl in Eisessiglösung schieden sich allmählich Krystallnadeln aus, welche methoxylfrei waren und nach Aussehen und Schmelzpunkt mit dem Dimethyloxyfluoron identisch waren.

Kondensation des 1, 5, 6-Trimethylphlorotriols mit Salicylaldehyd.

Unter den gleichen Bedingungen, welche in vorbeschriebenem Falle eingehalten wurden, versuchten wir, 2 *g* des Trimethylphloroglucinmonomethyläthers von Graetz mit 1·6 *g* Salicylaldehyd bei Gegenwart von Eisessig durch konzentrierte HCl zu kondensieren. Beim Versetzen mit konzentrierter HCl blieb die Mischung zunächst farblos und trat erst nach etwa 2stündigem Stehen eine schwache Färbung auf, welche ein viel tieferes, blaueres Rot darstellte als in dem vorangeführten Falle. Nach mehreren Tagen hatte sich ein dunkelrotbraunes Pulver abgeschieden, welches beim Versetzen mit H_2O eine blaugraue Farbe annahm. Diese Substanz war leicht löslich in Methylalkohol, Essigäther, Chloroform, schied sich aus diesen Lösungsmitteln teils sirupös, teils amorph ab und konnte nur durch Fällen ihrer Lösung in Eisessig durch Wasser in Form eines amorphen Pulvers erhalten werden. Bei dem Versuche, die Substanz zu entmethylieren, erhielten wir einen braunen harzigen Körper, keineswegs aber Dimethyloxyfluoron.

Methylierung des Dimethyloxyfluorons mittels Diazomethan.

Das Dimethyloxyfluoron gibt nach den Untersuchungen von Weidel und Wenzel beim Behandeln mit Jodmetyl und Kali entsprechend seinem Phloroglucincharakter nicht einen Äther, sondern einen Pseudoäther. Auch der Versuch der Verätherifizierung mittels Alkohols und Salzsäure blieb nach den Angaben derselben Autoren resultatlos. Wir versuchten nun, die Methylierung durch Diazomethan zu bewerkstelligen. Trägt man in die ätherische Lösung von Diazomethan den Farbstoff in kleinen Partien ein, so tritt unter Stickstoffentwicklung

Lösung ein. Nach dem Abdestillieren des Äthers und Verdunsten seiner letzten Spuren im Vakuum hinterbleibt ein Öl, welches seinem Habitus nach wohl als identisch zu betrachten ist mit dem durch Kondensation des 1,4,5-Trimethylphlorotriols mit Salicylaldehyd entstehenden Produkt. Löslichkeitsverhältnisse und die Schwierigkeit, ein analysenreines Produkt zu erhalten, waren dieselben wie früher. Beim Kochen mit konzentrierter HCl erhielten wir aber wiederum rote Krystalle, die nach Aussehen und Schmelzpunkt als Dimethyloxyfluoron erkannt wurden.

Leukoverbindung des Dimethyloxyfluorons.

Die Reduktion des Farbstoffes zu seiner Leukoverbindung wurde mit Hilfe von Natriumamalgam in folgender Weise bewerkstelligt. In einer starkwandigen Stöpselflasche werden 3 *g* Dimethyloxyfluoron in zirka 150 cm^3 Wasser verteilt und unter Zusatz kleiner Partien zerstoßenen Natriumamalgams geschüttelt, bis Lösung und Entfärbung, beziehungsweise Verfärbung eintritt. Nach etwa halbstündigem Schütteln ist dies erreicht und wird dann die alkalische Lösung in einer Kohlensäureatmosphäre in verdünnte Schwefelsäure, die mit einigen Tropfen schwefeliger Säure versetzt ist, hineinfiltriert, wobei das Reduktionsprodukt sofort in weiß bis licht rosarot gefärbten Flocken ausfällt. Nach raschem Absaugen wird der Niederschlag, der sich an der Luft baldigst dunkel färbt, sofort aus Äther umkrystallisiert. Er löst sich darin leicht mit gelber Farbe auf und fällt aus dem Lösungsmittel beim Verdunsten in Form von hellrosaroten Krusten krystallisiert heraus. Aus Aceton konnte er in nahezu farblosen Krystallnadeln erhalten werden, die einen Schmelzpunkt von 185 bis 186° zeigen und ungemein hygroskopisch sind. Die Reinheit des Körpers erweist die Elementaranalyse.

0·2108 *g* im Vakuum getrockneter Substanz gaben 0·5738 *g* Kohlensäure und 0·1124 *g* Wasser.

In 100 Teilen:	Gefunden	Berechnet für	
		$C_{15}H_{14}O_3$	$C_{15}H_{16}O_3$
C.....	74·24	74·38	73·77
H.....	5·93	5·78	6·55

Aus derselben geht ferner hervor, daß bei der Reduktion nur zwei Wasserstoffatome eingetreten sind, obwohl die Möglichkeit des Eintrittes von vier Wasserstoffatomen nicht von vornherein von der Hand zu weisen war.

Auch die trockene Leukoverbindung ist sehr leicht oxydabel. Schon beim Stehen an der Luft verändert sie ihre Farbe und wird schließlich braunrot.

Um die Zahl der im Reduktionsprodukte enthaltenen Hydroxyle zu bestimmen, stellten wir ein

Acetylderivat

desselben dar.

50 *g* Essigsäureanhydrid wurden unter Zugabe von etwa 1 *g* geschmolzenem Natriumacetat zum Kochen erhitzt und nun 3 *g* der fein zerriebenen Leukoverbindung zugesetzt. Nach kurzem Aufkochen gießt man das Reaktionsgemisch in Wasser. Das entstandene Acetylprodukt scheidet sich krystallinisch ab. Aus Methylalkohol umkrystallisiert, wird es in feinen, schwach gelblich gefärbten Nädelchen erhalten, die zwischen 117 und 118° schmelzen. Die nach der Methode des einen von uns ausgeführte Acetylbestimmung zeigt, daß durch Behandeln mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat zwei Hydroxylgruppen acetyliert werden, dem entstandenen Produkte also die Formel

$$C_6(CH_3)_2(OCOCH_3)_2 \left\langle \begin{matrix} CH_2 \\ O \end{matrix} \right\rangle C_6H_4$$ zukommt.

0·2546 *g* Substanz (vakuumtrocken) verbrauchten nach dem Verseifen 15·5 cm^3 $^n/_{10}$ Kalilauge, entsprechend 0·06665 *g* Acetyl.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_{12}O_3(C_2H_3O)_2$
C_2H_3O	26·17	26·38

Auch die vorgenommene Elementaranalyse lieferte mit obiger Formel übereinstimmende Werte.

0·2041 *g* Substanz (vakuumtrocken) gaben 0·5251 *g* Kohlensäure und 0·0942 *g* Wasser.

In 100 Teilen:	Gefunden	Berechnet für $C_{19}H_{18}O_5$
C	70·16	69·94
H	5·13	5·52

Monobromprodukt.

Läßt man auf das Dimethyloxyfluoron 2 Atome Brom einwirken, so entsteht neben HBr ein Monobromderivat. Die Bromierung wird am zweckmäßigsten bewirkt, indem das Kondensationsprodukt (2·25 *g*) fein zerrieben in H_2O suspendiert und mit einer Lösung von 2 Atomen Brom (1·5 *g*), welche durch Zugabe von KBr in wenig Wasser gelöst wurden, versetzt. Beim Zusammengeben der Lösungen tritt Verfärben und Zusammenballen des Niederschlages ein. Derselbe wird abfiltriert und getrocknet. Das Filtrat reagiert stark sauer und es konnte durch Titration der Gehalt an Bromwasserstoff bestimmt werden. Es ergab sich, daß genau die Hälfte des angewendeten Broms in Form von HBr in der Lösung vorhanden war, denn das Filtrat verbrauchte zu seiner Neutralisation 88·0 cm^3 $^n/_{10}$ Kalilauge, entsprechend 0·704 *g* Br. Da 1·5 *g* angewendet wurden, war die im Filtrat zu erwartende Menge Brom = 0·750 *g*. Das ausgeschiedene Bromprodukt ist in Eisessig, Xylol, Essigäther sehr leicht, in Benzol und Alkohol ziemlich leicht löslich. Es wurde durch Auflösen in Xylol von geringen Mengen des unveränderten Kondensationsproduktes befreit, welches in Xylol nahezu unlöslich ist. Aus der heißen Xylollösung krystallisiert die Substanz in kleinen, hellroten, derben Kryställchen und kann aus Eisessig in prächtigen, durchsichtigen, granatroten Prismen erhalten werden. Ein Schmelzpunkt ließ sich nicht konstatieren. Zwischen 170 bis 180° tritt Zersetzung ein, es steigen braunrote Dämpfe auf und die Substanz verkohlt.

Die Analysen ergaben folgende Resultate:

I. 0·2225 *g* Substanz ergaben nach dem Glühen mit Kalk 0·1335 *g* Bromsilber.

II. 0·2268 *g* Substanz ergaben nach dem Glühen mit Kalk 0·1302 *g* Bromsilber.

III. 0·3067 *g* Substanz ergaben nach dem Glühen mit Kalk 0·1799 *g* Bromsilber.

IV. 0·1990 *g* Substanz lieferten 0·4113 *g* Kohlensäure und 0·0529 *g* Wasser.
V. 0·1977 *g* Substanz lieferten 0·4107 *g* Kohlensäure und 0·0552 *g* Wasser.

in 100 Teilen:

	Gefunden					Berechnet für $C_{15}H_{11}O_3Br$
	I	II	III	IV	V	
C	—	—	—	56·41	56·65	56·42
H	—	—	—	2·95	3·10	3·45
Br	25·55	24·43	24·98	—	—	25·08

Aus den Analysenresultaten ist ersichtlich, daß ein Monobromprodukt vorliegt. Dasselbe ist in kalten Alkalien unlöslich, woraus wir schließen müssen, daß in demselben das einzige Hydroxyl des Kondensationsproduktes nicht mehr vorhanden ist, daß also wahrscheinlich das Wasserstoffatom dieses Hydroxyls direkt unter Bildung eines Bromoxylderivates oder nach Wanderung an den benachbarten Kohlenstoff unter Entstehung eines Ketobromides substituiert ist.

Bromierung des Monobromderivates des Dimethyloxyfluorons.

Mit Rücksicht darauf, daß in dem Monobromderivat noch eine Doppelbindung von aliphatischem Charakter vorhanden ist, haben wir versucht, weitere 2 Bromatome zu addieren. Das Monobromprodukt nimmt Br auf, ohne daß Entwicklung von HBr eintritt. Unter den verschiedensten Versuchsbedingungen konnte jedoch stets nur eine amorphe Masse erhalten werden, deren Bromgehalt annähernd dem für ein Tribromderivat geforderten entsprach, doch war es nicht möglich, ein analysenreines Produkt herzustellen, da der Körper Br langsam abgibt.

Dibrommethoxylderivat.

Bringt man das eben beschriebene Produkt mit absolutem Methylalkohol zusammen, so tritt plötzlich Farbenänderung ein, indem der dunkelrotbraune Körper hellgelb wird und unter Bildung von HBr ein methoxylhaltiger Körper entsteht. Zu seiner Darstellung suspendiert man 3 *g* Kondensationsprodukt

in absolutem Methylalkohol und fügt in einer Reibschale unter stetem Umrühren 5 bis 6 *g* Brom zu. Anfänglich entsteht ein dunkelrot gefärbter Körper, der bei weiterem Zusatz von Brom eine gelbe Farbe annimmt, dabei größtenteils in Lösung geht, um bald krystallisiert sich auszuscheiden, so daß die ganze Masse erstarrt, wenn nicht zu viel Methylalkohol angewendet wurde. Man saugt ab und krystallisiert aus wenig heißem Methylalkohol um, aus dem sich beim Erkalten hellgelbe, fast farblose, durchsichtige, tafelförmige Kryställchen abscheiden, die einen Schmelzpunkt von 117 bis 118° zeigen. Der Körper ist lichtempfindlich, indem er sich am Tageslichte unter Rotfärbung zersetzt. Die Analysen beweisen die angegebene Zusammensetzung.

I. 0·2080 *g* Substanz gaben nach Zeisel 0·1163 *g* Jodsilber.
II. 0·2264 *g* Substanz gaben 0·1965 *g* Bromsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{15}H_{11}O_3Br_2OCH_3$
	I	II	
OCH_3	7·37	—	7·21
Br	—	36·92	37·21

Der gleiche Körper konnte auch aus dem Monobromprodukt durch Addition von 2 Atomen Brom in Tetrachlorkohlenstoffsuspension und nachherige Behandlung mit Methylalkohol erhalten werden.

Mutatis mutandis gelangten wir zum

Dibromäthoxylderivat.

Statt der methylalkoholischen wurde die absolut äthylalkoholische Suspension angewendet. Der entstehende Dibromäthyläther scheidet sich aber nicht in fester Form ab, sondern bleibt infolge seiner leichteren Löslichkeit in Alkohol gelöst. Erst nach etwa 48stündigem Stehen fällt er in schönen, hellgelben, durchsichtigen, kleinen, regelmäßigen Sechsecken vom Schmelzpunkte 102 bis 104°. Man kann den Körper auch sofort aus der alkoholischen Lösung durch Fällen mit Wasser erhalten. Die ausgefällte harzige Masse wird durch einmaliges

Umkrystallisieren aus Alkohol in analysenreinem Zustande erhalten. Der Dibromäthyläther ist ebenso wie der Äthyläther lichtempfindlich. Bei langsamem Erkalten krystallisiert er in zu strahligen Kuchen vereinigten, kleinen Nadeln vom Schmelzpunkte 99 bis 100°, die zur Analyse verwendet wurden.

I. 0·1993 *g* Substanz gaben nach Zeisel 0·1058 *g* Jodsilber.
II. 0·1958 *g* Substanz gaben 0·1662 *g* Bromsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{15}H_{11}O_3Br_2OC_2H_5$
	I	II	
OC_2H_5	10·14	—	10·14
Br	—	36·10	36·03

Die beiden vorstehend beschriebenen Äther sind nun nicht mehr direkte Abkömmlinge der Fluorone, sondern sie leiten sich von einem substituierten und hydrierten Xanthydrol ab und sind daher als Dibromdiketodimethyltetrahydroxanthydrolmonomethyl-, respektive -äthyläther zu bezeichnen.

Daß die Bildung derselben das intermediär entstehende Tribromprodukt zur Voraussetzung hat, ist auf Grund der bereits zitierten Arbeiten von Auwers ohne Zweifel anzunehmen. Unsere Versuche, das Tribromprodukt zu isolieren, scheiterten jedoch, wie bereits erwähnt, an der großen Lichtempfindlichkeit und Zersetzlichkeit desselben. Auch die Regenerierung des Tribromproduktes aus den Dibromäthern durch Behandeln derselben mit Brom und Bromwasserstoffsäure, wie sie Auwers[1] bei den von ihm untersuchten Substanzen gelungen war, führte nicht völlig zu dem erwünschten Ziele. Der bei dieser Behandlung erhaltene Körper enthielt allerdings kein durch Jodwasserstoffsäure abspaltbares Methyl, doch blieb auch in diesem Falle der Bromgehalt um 3 bis 4% unter dem für ein Tribromprodukt erforderlichen zurück.

[1] Annalen, *302*, 107.

Über die Einwirkung von Schwefelsäure auf Butan-1, 3-diol

von

Viktor Kadiera.

Aus dem chemischen Laboratorium des Hofrates Prof. Ad. Lieben an der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. Oktober 1903.)

Die vorstehende Arbeit über Einwirkung verdünnter Schwefelsäure auf Butan-1, 3-diol, welche Herr F. Bauer fortzusetzen verhindert war, hat einige wichtige Punkte unentschieden gelassen. Zwar hat Bauer es sehr wahrscheinlich gemacht, daß bei dieser Einwirkung Normalbutyraldehyd und Methyläthylketon sich bilden, aber er hat von diesen Produkten nur auffallend wenig erhalten. Das Hauptprodukt der Reaktion war ein ungesättigter Aldehyd $C_8H_{14}O$, dessen Enstehungsweise nicht klargestellt wurde und von dem Prof. Lieben, trotz einer Abweichung im Siedepunkte, es für wahrscheinlich hielt, daß er mit dem von Raupenstrauch[1] im hiesigen Laboratorium aus Normalbutyraldehyd durch Einwirkung von Natriumacetatlösung bei 110° oder von verdünnter Natronlauge bei 40° erhaltenen Produkt identisch sei. Um diese Punkte aufzuklären und den Gang der Reaktionen besser zu verstehen, übernahm ich auf Prof. Lieben's Aufforderung die Weiterführung der Bauer'schen Arbeit.

Das zur Bereitung des Butan-1, 3-diols (β-Butylenglykol) erforderliche Acetaldol wurde nach Orndorff und Newbury's[2]

---

[1] Monatshefte für Chemie, *8*, 108 (1887).

[2] Amer. chem. Journ., 1890, p. 524; Monatshefte für Chemie, *13*, 517 (1892).

Verfahren dargestellt. Es destillierte sub 13 *mm* Druck bei 75° (Ausbeute: 40% des verwendeten Acetaldehyds). Das Glykol stellte ich aus dem Acetaldol nach der von Prof. Lieben zuerst gebrauchten Methode, nämlich durch Reduktion mit Aluminiumamalgam dar. Je 200 *g* frisch destilliertes Aldol wurden in 3 *l* Wasser gelöst, 60 *g* frisch bereitetes Aluminiumamalgam zugesetzt, hierauf 2 Tage zum Zwecke der Reduktion stehen gelassen. Die überstehende Flüssigkeit wurde vom Aluminiumhydroxydschlamm abgesaugt und abgepreßt, im Vakuum das Wasser abdestilliert. Bei 108° im Vakuum von 13 *mm* ging reines β-Butylenglykol über (Ausbeute: 60% des verwendeten Acetaldols).

Ich versuchte auf Prof. Lieben's Vorschlag zunächst, die Einwirkung von bloßem Wasser auf das Glykol bei verschiedenen Temperaturen und erhitzte zu diesem Zwecke 10 *g* Glykol mit 20 *g* Wasser im Einschmelzrohr auf 100°, auf 150°, auf 200° durch 8 Stunden. Eine Einwirkung fand nicht statt, ich konnte das Glykol fast quantitativ wieder zurückgewinnen. Hierauf erhitzte ich 10 *g* Glykol mit 20 *g* dreiprozentiger Schwefelsäure im geschlossenen Rohre auf 120°, 150°, 180° C.

Mit steigender Temperatur sammelte sich eine größere Menge (bei 180° dem Volum nach fast der Hälfte des verwendeten Glykols entsprechend) als schwerflüssige, schmierige, rotbraune Ölschichte über der dreiprozentigen Schwefelsäure an, auch konnte ich beim Öffnen des Rohres die Bildung eines hell brennenden Gases konstatieren. Um die Ausbeute zu verbessern machte ich noch den Versuch in derselben Weise mit fünfprozentiger und zehnprozentiger Schwefelsäure. Da die Umsetzung beim Erhitzen von 10 *g* Glykol mit 20 *g* zehnprozentiger Schwefelsäure auf 190° durch 8 Stunden im geschlossenen Rohre am vorteilhaftesten zu sein schien, verarbeitete ich das ganze Glykol in dieser Weise und zwar wurden je 15 *g* Glykol mit 30 *g* zehnprozentiger Schwefelsäure durch 8 Stunden auf 190° im Rohre erhitzt, die ausgeschiedene Ölschichte mit einer Kapillarpipette abgehoben, der Rückstand wieder eingeschmolzen und erhitzt. Drei Viertel der verarbeiteten Menge Glykol wurden auf diese Weise in Form einer oben abgeschiedenen Schicht gewonnen, der Rest

erscheint in Gas umgesetzt, da unverändertes Glykol nicht zurückgewonnen werden konnte.

Um die Natur des in der Reaktion entwickelten Gases kennen zu lernen, leitete ich es durch Brom, das in Wasser suspendiert war, wodurch sich ein schweres Öl bildete.

Mit Kalilauge, dann Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet, destillierte es konstant bei 130° als farblose Flüssigkeit.

Die Brombestimmung ergab:

Für 0·153 *g* Substanz 0·305 *g* AgBr, respektive 0·1298 *g* Br; in 100 Teilen gefunden 84·84% Br.

Die Elementaranalyse mit vorgelegter Silberspirale ergab:

Für 0·16 *g* Substanz CO_2 0·0745 *g*, respektive C 0·0203 *g*, H_2O 0·0305 *g*, respektive 0·0034 *g* H.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_2H_4Br_2$
C	12·68	12·76
H	2·12	2·13
Br	84·84	85·11

Das untersuchte Öl ist demnach unzweifelhaft Äthylenbromid und das Gas, aus dem es entstand, Äthylen.

Den Rohrinhalt destillierte ich im Wasserdampfstrome, um die destillablen Substanzen, die vielleicht auch zum Teil in der verdünnten Schwefelsäure gelöst waren, von der in großer Menge gebildeten harzartigen Substanz zu trennen; das Destillat wurde im Schacherlapparate ausgeäthert und fraktioniert.

Den Inhalt anderer Röhren destillierte ich direkt (ohne Wasserdampf) bis 100° ab, um die niedrig siedenden Substanzen zu gewinnen. Hierauf hob ich im Destillationsrückstand die ölige Schichte von der verdünnten Schwefelsäure ab, schüttelte selbe öfters mit Wasser, um sie von anhaftender Schwefelsäure zu reinigen, und fraktionierte.

In beiden Fällen waren die Resultate die gleichen. Es resultierten folgende Fraktionen:

I. 70 bis 80°, II. 80 bis 85°, III. 170 bis 180°

bei Atmosphärendruck in guter Ausbeute.

Den Rückstand über 180° versuchte ich im Vakuum sub 10 *mm* Druck zu fraktionieren, doch ging nur wenig über und konnte kein konstanter Siedepunkt beobachtet werden; es hinterblieb ein beträchtlicher harzartiger Rückstand.

Die drei Fraktionen wurden noch öfters durchfraktioniert und gaben schließlich drei Substanzen mit folgenden Siedepunkten:

	Siedepunkt
I. Fraktion	74 bis 76°,
II. »	80 » 82°,
III. »	172 » 174°.

I. Fraktion (Siedepunkt 74 bis 76° C.).

Eine leichtflüssige, farblose Substanz, von durchdringend buttersäureähnlichem, etwas stechenden Geruche, in Alkohol und Äther leicht löslich, gab mit ammoniakalischer Silberlösung einen schönen Silberspiegel, was sie als Aldehyd charakterisierte, mit konzentrierter Natriumbisulfitlösung eine weiße, krystallinische, in Wasser ziemlich leicht lösliche Verbindung.

Die Elementaranalyse ergab:

Für 0·2035 *g* Substanz: CO_2 0·4972 *g*, respektive C 0·1355 *g*, H_2O 0·2030 *g*, respektive H 0·0225 *g*.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C_4H_8O
C	66·58	66·66
H	11·05	11·11

Die nach Bleier und Kohn ausgeführte Dampfdichtebestimmung ergab bei Benützung von Anilin als Heizflüssigkeit: 0·0215 *g* Substanz, Konstante des Apparates 134, Druckerhöhung an einem Paraffindifferentialmanometer 40·5 *mm*. Daraus berechnet sich das Molekül = 71 (theoretisch für C_4H_8O = 72).

1 *g* Substanz wurde mit 5 *g* frischgefälltem Silberoxyd in 100 cm^3 destilliertem Wasser durch 6 Stunden unter dem Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Die Flüssigkeit wurde

filtriert und das gebildete Silbersalz in drei Fraktionen zur Krystallisation gebracht, jedesmal im Vakuum getrocknet.

I. 0·0848 *g* Ag-Salz gaben 0·0470 *g* Ag, d. i. 55·42% Ag.
II. 0·0562 *g* Ag-Salz gaben 0·0311 *g* Ag, d. i. 55·34% Ag.
III. 0·1992 *g* Ag-Salz gaben 0·1101 *g* Ag, d. i. 55·28% Ag.

Für buttersaures Silber berechnet sich 55·38% Ag. Diese Tatsachen und der Siedepunkt bestimmen hinlänglich die Identität des Aldehyds mit Normalbutyraldehyd.

Dies stimmt vollkommen mit der von Lieben aufgestellten Regel,[1] daß solche 1,3-Diole, bei welchen das zwischen den beiden Alkoholketten liegende C an Wasserstoff gebunden ist, sich unter dem Einflusse von Säure und der erhöhten Temperatur vorübergehend in 1,2-Diole verwandeln, die sich sogleich zu Aldehyd und Keton umsetzen.

$$CH_3.CHOH.CH_2.CH_2OH \rightarrow CH_3.CH_2.CHOH.CH_2OH$$
$$\rightarrow \begin{cases} CH_3.CH_2.CH_2.CHO & \text{Normalbutyraldehyd.} \\ CH_3.CH_2.CO.CH_3 & \text{Methyläthylketon.} \end{cases}$$

II. Fraktion (Siedepunkt 80 bis 82° C.).

Eine leichtflüssige, farblose Substanz von angenehm ätherartigem Geruche, in Alkohol und Äther leicht löslich, gab mit ammoniakalischer Silberlösung sehr geringen Silberspiegel, mit Natriumbisulfitlösung gab sie ein in Wasser ziemlich leicht lösliches Salz, das aus mäßig konzentrierter Lösung in schönen, glänzenden Blättchen auskrystallisierte.

Die Elementaranalyse ergab:

Für 0·1840 *g* Substanz: CO_2 0·4493 *g*, respektive C 0·1225 *g*
H_2O 0·1835 *g*, respektive H 0·0204 *g*.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C_4H_8O
C	66·60	66·66
H	11·09	11·11

[1] Monatshefte für Chemie, *23*, 69 bis 70.

Die nach Bleier und Kohn durchgeführte Dampfdichtebestimmung ergab bei Benützung von Anilin als Heizflüssigkeit: 0·0209 *g* Substanz, Konstante des Apparates 134, Druckerhöhung an einem Paraffindifferentialmanometer 39·4 *mm*. Daraus berechnet sich das Molekül = 71 (theoretisch für C_4H_8O = 72).

Darstellung des Ketoxims.

6 *g* Hydroxylaminchlorhydrat wurden in 25 *g* 40prozentigem Alkohol aufgelöst, mit Kalilauge bis zur schwach alkalischen Reaktion versetzt, hierauf 3 *g* der Substanz zugesetzt und durch 5 Stunden unter dem Rückflußkühler zum Kochen erwärmt. Der Alkohol wurde hernach abdestilliert, der Rückstand mit Äther ausgeschüttelt, hierauf mit Natriumsulfat getrocknet und destilliert. Zwischen 152 bis 153° C. ging das Ketoxim über. (Der Siedepunkt stimmt mit dem des Methyläthylketoxims überein.)

Stickstoffbestimmung des Oxims nach Dumas:

0·1873 *g* Substanz ergaben sub 744 *mm* Barometerstand und 16° C. 26·4 cm^3 N.

In 100 Teilen:	Gefunden	Berechnet für C_4H_8NOH
N	16·05	16·09

Das Keton ist identisch mit Methyläthylketon.

III. Fraktion (Siedepunkt 172 bis 174 C.).

Eine leichtbewegliche, farblose, etwas scharf fruchtätherartig riechende Substanz gab mit ammoniakalischer Silberlösung einen schönen Silberspiegel.

Die Elementaranalyse ergab:

Für 0·1699 *g* Substanz: CO_2 0·4746 *g*, respektive C 0·12943 *g*, H_2O 0·1699 *g*, respektive H 0·01888 *g*.

In 100 Teilen:	Gefunden	Berechnet für $C_8H_{14}O$
C	76·19	76·17
H	11·12	11·10

Die nach Bleier und Kohn ausgeführte Dampfdichtebestimmung ergab bei Benützung von Anilin als Heizflüssigkeit: 0·0270 *g* Substanz, Konstante des Apparates 134, Druckerhöhung an einem Paraffindifferentialmanometer 28·9 *mm*. Daraus berechnet sich das Molekül = 125 (theoretisch für $C_8H_{14}O$ = 126).

Bromierung.

Eine Brom-Chloroformlösung, die in 100 cm^3 5·171 *g* Brom enthielt, wurde zu der gleichfalls in Chloroform gelösten, gewogenen Substanz, die auf —10° durch Kältemischung abgekühlt war, aus einer Bürette vorsichtig bis zur bleibenden Färbung zugesetzt. Die Bestimmung ergab: Für 0·3262 *g* Substanz 8 cm^3 der Lösung = 0·41368 *g* Br. Für die dem Molekül = 126 entsprechende Menge 160·1 Br (berechnet für 2 Br = 159·92). Die Bestimmung ergibt somit die Addition von 2 Br, der Körper hat an einer Stelle eine doppelte Bindung.

Silbersalz der ungesättigten Säure.

Das Silbersalz wurde wie früher erwähnt dargestellt und ergab in drei Krystallisationen:

I. 0·0621 *g* Ag-Salz gaben 0·0270 *g* Ag, d. i. 43·48% Ag.
II. 0·0450 *g* Ag-Salz gaben 0·0195 *g* Ag, d. i. 43·44% Ag.
III. 0·0562 *g* Ag-Salz gaben 0·0244 *g* Ag, d. i. 43·45% Ag.

Für $C_8H_{13}O_2Ag$ berechnet sich 43·34% Ag.

Oxydation des Aldehyds.

Zur Feststellung der Konstitutionsformel schien es zweckmäßig, den Körper zu oxydieren, wozu ich Kaliumpermanganat benützte. Die Oxydation wurde mit der auf 5 O berechneten Menge Permanganat in saurer Lösung durchgeführt. In ungefähr 150 *g* Wasser, das mit der berechneten Menge (3·17 *g*) Schwefelsäure versetzt war, wurden 4 *g* des Körpers suspendiert und eine wässerige Lösung der erforderlichen Permanganatmenge (10·23 *g*) allmählich hinzugefügt. Nachdem Entfärbung eingetreten war und sich Braunstein abgeschieden hatte, wurde

m Wasserdampfstrome destilliert, das Destillat im Schacherlpparat ausgeäthert und die ätherische Lösung, mit Natriumulfat getrocknet, fraktioniert.

Sie ergab zwei Hauptfraktionen: I. Fraktion Siedepunkt 41 bis 142°, II. Fraktion Siedepunkt 164 bis 166°.

Der Siedepunkt der ersten Fraktion entspricht der Propionure, der Siedepunkt der zweiten Fraktion der Normalbutterure.

Die Silbersalze der ersten Säure ergaben unter anderen lgende zwei miteinander übereinstimmende Silbergehalte:

I. 0·0423 *g* Ag-Salz gaben 0·0251 *g* Ag, d. i. 59·57% Ag.
II. 0·072 *g* Ag-Salz gaben 0·0429 *g* Ag, d. i. 59·59% Ag.

Für propionsaures Silber berechnet sich 59·63% Ag.

Die Silbersalze der zweiten Säure gaben unter anderen lgende übereinstimmende Silbergehalte:

I. 0·0824 *g* Ag-Salz gaben 0·0456 *g* Ag, d. i. 55·44% Ag.
II. 0·0533 *g* Ag-Salz gaben 0·0295 *g* Ag, d. i. 55·46% Ag.

Für buttersaures Silber berechnet sich 55·38 Ag in 00 Teilen.

Die resultierenden Oxydationsprodukte sind daher Proionsäure und Normalbuttersäure.

Der ungesättigte Aldehyd $C_8H_{14}O$ hat daher die Struktur: $H_3.CH_2.CH_2.CH:C(C_2H_5).CHO$.

Der Aldehydrest COH erscheint bei der Oxydation als CO_2 egoxydiert. Allem Anscheine nach bilden sich bei der Oxydaon zunächst $CH_3.CH_2.CH_2.COOH$ und $CH_3.CH_2.CO.COOH$. etzteres wird noch weiter zu $CH_3.CH_2.COOH$ und CO_2 xydiert.

Hiemit erscheint dieser Aldehyd als α-Äthyl-β-Propylroleïn mit dem Siedepunkte 172 bis 174° C., also derselbe örper, den bereits Raupenstrauch[1] durch Einwirkung von atriumacetatlösung oder von Natronlauge auf Normalbutyrldehyd erhalten und beschrieben hat.

[1] Monatshefte für Chemie, *8*, 108 (1887).

Schließlich möchte ich noch die folgende Beobachtung erwähnen. Wenn man das obige Glykol mit 50prozentiger Schwefelsäure einige Stunden unter Eiskühlung stehen läßt, so bilden sich nur die beiden flüchtigen Produkte, das Normalbutyraldehyd und das Methyläthylketon, während die Schwefelsäure sich braun färbt. Mit umso größerem Rechte darf man den Aldehyd und das Keton als die eigentlichen unmittelbaren Produkte der Reaktion betrachten, während der ungesättigte Aldehyd $C_8H_{14}O$ voraussetzlich erst einer weiteren Einwirkung der Schwefelsäure auf den Normalbutyraldehyd seine Entstehung verdankt.

Die vorstehende Untersuchung steht im allgemeinen mit den experimentellen Resultaten F. Bauer's in Übereinstimmung. Sie bringt eine weitere Bestätigung dafür, daß die gegen 80° siedenden Reaktionsprodukte in der Tat ein Gemenge von Normalbutyraldehyd und Methyläthylketon sind und erklärt zugleich, warum nur wenig Butyraldehyd erhalten wird. Der Grund liegt darin, daß dieser Körper (wahrscheinlich durch Wirkung der Schwefelsäure) in das schon von Raupenstrauch beschriebene, aber auf andere Art erhaltene Kondensationsprodukt $C_8H_{14}O$ übergeführt wird.

Bauer hat diese Verbindung und zwar als Hauptprodukt der Reaktion erhalten, sie aber, wahrscheinlich durch einen zu hoch gefundenen Siedepunkt irregeführt, nicht als Raupenstrauch's Kondensationsprodukt des Butyraldehydes erkannt. Das von Bauer erwähnte, noch höher siedende Reaktionsprodukt, dem er die Formel $C_{12}H_{20}O$ beilegt, habe ich, wohl infolge etwas anderer Reaktionsbedingungen nicht beobachtet. Das bei der Reaktion entstehende Gas, das von Bauer nicht untersucht wurde, habe ich als Äthylen erkannt.

Am Schlusse meiner Arbeit erfülle ich mit großer Freude die angenehme Pflicht, meinem hochgeschätzten Lehrer, Herrn Hofrat Prof. Lieben, und Herrn Dr. C. Pomeranz für die vielfache Anregung und das lebhafte Interesse, das sie bei meiner Arbeit bekundeten, auch an dieser Stelle meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Die Darstellung von Alkoholen durch Reduktion von Säureamiden

(I. Teil)

von

R. Scheuble und **E. Loebl.**

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Ad. Lieben an der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Jänner 1904.)

Wie bereits mitgeteilt wurde,[1] läßt sich das Sebacinsäureamid in glatter Reaktion zu dem entsprechenden zweiwertigen Alkohol, dem Dekamethylenglykol, reduzieren. Dieses Resultat, das nach allen bisherigen Arbeiten über die Reduktion von Säureamiden, die in jener Arbeit zitiert sind, auffallen mußte, veranlaßte uns, die Anwendbarkeit derselben Reaktion auf andere Amide zu prüfen.

Es erscheint zu diesem Zwecke, um sich ein sicheres Urteil bilden zu können, durchaus notwendig, in den verschiedenen homologen Reihen der Säuren in systematischer Weise eine gewisse Anzahl von Gliedern zu untersuchen, die nicht allzuweit in der Reihe voneinander abstehen, so daß eine Vorausbestimmung des Verhaltens der dazwischen liegenden, nicht untersuchten Glieder durch Interpolation möglich wird. Auch die Untersuchung der substituierten Säuren (Oxysäuren, Amidosäuren) erscheint nötig, um den Einfluß der Substituenten auf die Reaktion zu erkennen. Ferner ist zu ermitteln, ob sekundäre und tertiäre (alkylierte) Säureamide ein anderes Verhalten zeigen als die primären. So vorteilhaft auch die Anwendung des Amylalkohols als Lösungsmittel ist, da er unter den leichter zugänglichen dasjenige ist, das die höchste Temperatur zu

[1] R. Scheuble, Monatshefte für Chemie, *24*, 618 (1903).

erreichen gestattet, so ist doch seine Anwendung bei denjenigen Amiden undurchführbar, die sich entweder darin in allzu geringer Menge lösen oder die bei der Reduktion Alkohole von einem Siedepunkte liefern, der dem des Amylalkohols zu nahe liegt, um eine Trennung durch Destillation zu ermöglichen. Für diese Amide müssen daher andere, geeignetere Lösungsmittel gesucht werden.

Unsere bisherigen Untersuchungen, über die wir in der vorliegenden Arbeit berichten, betreffen die Amide der Sebacinsäure, Korksäure, Palmitinsäure, Stearinsäure und Laurinsäure. Die Ausbeuten an Alkohol waren durchwegs günstig; sie betrugen 24% bis 40% derjenigen, die theoretisch bei quantitativer Reduktion des Amids sich ergeben würden. Wenn man die Ausbeuten hingegen auf den Teil des Amids berechnet, der wirklich in Reaktion tritt, also abzüglich desjenigen Quantums, dem die bei allen Versuchen wiedergewonnene Säure entspricht, so erhöhen sich die Zahlen für die Ausbeuten an Alkohol auf 50% bis 95%. Die zwei Zahlen, die wir der Beschreibung jedes einzelnen Versuches beigefügt haben, sind auf diese beiden Arten berechnet. Zugleich mit dem Alkohol entstehen auch meistens kleine Mengen des betreffenden Amins. Das von uns untersuchte Verfahren empfiehlt sich wegen der guten Ausbeuten überall dort zur Darstellung von Alkoholen, wo die zugehörige Säure mit gleicher Zahl von Kohlenstoffatomen leicht zugänglich ist. Allerdings ist es zweifelhaft, ob bei allen Säuren, besonders bei den niedrigen, die Ausbeuten ebenso gute werden; aus den bisher von uns angestellten Versuchen geht jedoch mit Gewißheit hervor, daß das Verfahren einerseits für die Reihe der einbasischen Fettsäuren von der Laurinsäure (inklusive) aufwärts, anderseits für die Reihe der zweibasischen Säuren (Oxalsäurereihe) von der Korksäure (inklusive) aufwärts sich vorzüglich eignet und jedenfalls allen anderen Methoden, aus einer Säure den zugehörigen Alkohol zu gewinnen, in den Schatten stellt, vielleicht mit Ausnahme der vor kurzem von L. Bouveault und G. Blanc entdeckten Reduktion der Ester.[1] Für die genannten Säuren können wir

[1] Comptes rendus, *136*, 1676; *137*, 60; *137*, 328.

unsere Untersuchungen als abgeschlossen betrachten, ausgenommen die Azelaïnsäure, deren Reduktion zum Nonan-1-9-diol wir uns vorbehalten möchten. Das Dekamethylenglykol (Dekan-1-10-diol), das Oktomethylenglykol (Oktan-1-8-diol), welche beiden bis vor kurzem unbekannt waren und von uns zum erstenmale dargestellt wurden, ferner die höheren Fettalkohole vom Dodecylalkohol aufwärts erscheinen bei Anwendung unseres Verfahrens jetzt als leicht zugängliche Substanzen. Was die niedrigen Fettsäuren von der Laurinsäure abwärts betrifft, ferner die zweibasischen Säuren von der Korksäure abwärts und endlich die Säuren anderer Reihen, erlauben wir uns die Bitte zu wiederholen, daß uns dieses Gebiet, das wir eingangs näher abgegrenzt haben, für einige Zeit überlassen bleibt.

Die fünf Amide, deren Untersuchung im folgenden beschrieben wird, wurden in siedender amylalkoholischer Lösung mit Natrium reduziert, eines davon außerdem auch in äthylalkoholischer Lösung. Da schon geringe Wassermengen den Verlauf der Reaktion schädlich beeinflussen, indem das Amid dadurch teilweise verseift wird, darf nur sorgfältig entwässerter Alkohol benützt werden und auch sonst muß das Reaktionsgemisch vor Feuchtigkeit geschützt werden. Die alkoholische Lösung des Amids wird in einen geräumigen Kolben gebracht, der mit einem Tubus zum Eintragen des Natriums und einem Rückflußkühler verbunden ist. Das Erhitzen geschieht im Ölbade; die Lösung muß in lebhaftem Sieden erhalten werden.[1] Nach beendigter Reduktion kocht man den Kolbeninhalt mehrere Stunden lang mit Wasser, weil das bei der Reduktion unverändert gebliebene Amid zum Zwecke einer leichteren Isolation der Reduktionsprodukte verseift werden muß. Dieser Verseifungsprozeß wird im gleichen Kolben wie die Reduktion vorgenommen, weshalb man bei der Wahl seiner Größe auf

[1] Da man annehmen könnte, daß ein lebhaftes Sieden des Amylalkohols die Wirkung des naszierenden Wasserstoffes möglicherweise herabsetzt, wurden diesbezügliche Versuche mit dem Sebacinsäureamid angestellt. Die Ausbeute an Glykol wurde jedoch bei heftigem Sieden des Amylalkohols nicht nur nicht verschlechtert, sondern der kleinen Temperaturerhöhung entsprechend sogar etwas gebessert.

das Wasser Rücksicht nehmen muß, das später zugesetzt wird. Genauere Angaben über die Einzelheiten der Versuchsanordnung sind in der oben zitierten Arbeit über die Reduktion des Sebacinsäureamids enthalten.

Dekamethylenglykol aus Sebacinsäureamid.

Die diesbezüglichen Versuche sind bereits beschrieben worden.[1] Zum Vergleiche seien hier die Ergebnisse kurz zusammengefaßt.

Die Reduktion geschieht am vorteilhaftesten mit dem Doppelten der theoretischen Menge an Natrium; auf einen Teil Natrium kommen zehn Teile Amylalkohol. Die Ausbeute an Glykol beträgt auf die Gesamtmenge des Amids bezogen 30% der theoretischen, die an Diamin kaum 1%. Auf das verbrauchte Amid bezogen, beträgt die Ausbeute an Glykol 75% (man vergleiche die Einleitung). Andere Reduktionsprodukte, insbesondere solche, in denen nur eine Carboxylgruppe reduziert worden wäre, wurden nicht erhalten.

Alle Versuche, die Ausbeute durch Vermehrung der Natriummenge zu erhöhen, blieben erfolglos. Es zeigt sich nämlich die interessante Erscheinung, daß ein größerer Überschuß an Natrium nichts mehr zur Reduktion beiträgt. Die Ammoniakentwicklung, welche den Reduktionsprozeß begleiten muß ($RCONH_2 + H_4 = RCH_2OH + NH_3$), kommt schon vor dem völligen Verbrauche von etwa dem Doppelten der theoretischen Natriummenge zum Stillstande.[2] Es ist ferner zu beachten, daß

---

[1] R. Scheuble, Monatshefte für Chemie, *24*, 618 (1903).

[2] Der Grund dieser Erscheinung liegt vermutlich darin, daß das allmählich im Reaktionsgemisch auftretende Natriumamylat das Amid in seine Natriumverbindung überführt:

$$RCONH_2 + R'ONa \rightleftarrows RCONHNa + R'OH.$$

Diese Natriumverbindung scheidet sich sehr bald in festem Zustand aus (daher das milchige Aussehen des Reaktionsgemisches) und entzieht sich dadurch dem Angriffe des naszierenden Wasserstoffes. Je größer nun die Konzentration des Amylats wird, ein um so größerer Teil des Amids verwandelt sich in die nicht reduzierbare Natriumverbindung, bis schließlich bei einer bestimmten Menge von Amylat die Umwandlung quantitativ wird und dem Reduktionsprozeß ein Ende macht.

eine Vermehrung des Natriums mit einer Vermehrung des Amylalkohols, also mit einer jedenfalls ungünstigen Verminderung der Konzentration des Amids verbunden sein muß, da auf einen Gewichtsteil Natrium mindestens zehn Gewichtsteile Amylalkohol kommen müssen, damit die Reaktion gegen Ende nicht allzu träge verläuft.

Oktomethylenglykol aus Korksäureamid.

Die Darstellung des Korksäureamids geschah nach der Methode von Ossian Aschan.[1] Sie ergab eine Ausbeute von beiläufig 50% der theoretischen.

50 *g* Korksäureamid wurden in 1100 *g* wasserfreien Amylalkohols gelöst, die Lösung zum Sieden erhitzt und 110 *g* Natrium eingetragen, also das Doppelte der theoretischen Menge. Die weitere Behandlung und die Isolation der Reduktionsprodukte konnte genau so geschehen wie bei der Reduktion des Sebacinsäureamids. Wir konnten auch genau so wie dort die Abscheidung eines festen Körpers, der vermutlich die Natriumverbindung des Amids ist, beobachten. Wir erhielten 10 *g* Oktomethylenglykol.

Die Ausbeute an Glykol beträgt, auf die Gesamtmenge des Amids bezogen, 24% der theoretischen, auf verbrauchtes Amid berechnet, etwa 50%. Die Ausbeute an Diamin ist unbedeutend, immerhin aber etwas größer als beim Sebacinsäureamid. 50% der dem Amid entsprechenden Korksäure konnten wiedergewonnen werden. Die Abwesenheit einbasischer Säuren, deren Entstehung durch einseitige Reduktion des Korksäureamids denkbar wäre, wurde durch Titration der wiedergewonnenen Korksäure bewiesen.

Das Oktomethylenglykol (Oktan-1-8-diol) zeigte nach zweimaligem Umkristallisieren aus einem Gemisch von Benzol und Petroläther einen Schmelzpunkt von 59 bis 60°. Der Siedepunkt betrug bei 9·5 *mm* 160 bis 162°. Die Elementaranalyse gab folgende Zahlen:

[1] Berl. Ber., *31*, 2344.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_{18}O_2$
C	65·37	65·67
H	12·41	12·44
O	22·22	21·89

Das Oktomethylenglykol ist erst kürzlich von Loebl auf ganz anderem Wege (durch Einwirkung von salpetriger Säure auf das Oktomethylendiamin) dargestellt und beschrieben worden.[1] Der dort angegebene Schmelzpunkt (58·5°) und Siedepunkt (165° bei 11 *mm*) stimmen sehr gut mit den jetzt erhaltenen Zahlen überein.

Hexadecylalkohol aus Palmitinsäureamid.

Die Isolierung der Reduktionsprodukte mußte hier auf anderem Wege geschehen als beim Sebacinsäure- und Korksäureamid. Denn das bei der Verseifung des nicht reduzierten Amids erhaltene palmitinsaure Natrium geht nicht wie die Natriumsalze der Sebacinsäure und Korksäure in die wässerige Lösung, sondern in die darauf schwimmende amylalkoholische Schichte. Wir schieden daher die Palmitinsäure als Baryumsalz ab, das in beiden Flüssigkeiten praktisch unlöslich ist. Einen Weg für die Isolierung des Amins zu suchen, die sich auch nicht wie bei der Sebacinsäure hätte durchführen lassen, blieb uns erspart, da sich hier überhaupt keine nennenswerte Menge von Amin bildet.

Die Ausbeute an Alkohol beträgt, auf die Gesamtmenge des Amids bezogen, 38% der theoretischen, auf das verbrauchte Amid bezogen, 95%. 60% der dem verwendeten Amid entsprechenden Palmitinsäure können zurückgewonnen werden.

Die Ausführung der Reduktion geschah in der folgenden Weise: 50 *g* Palmitinsäureamid werden in 750 *g* Amylalkohol eingetragen, dieser zum Sieden erhitzt und dann 75 *g* Natrium,

[1] Monatshefte für Chemie, *24*, 391 (1903).

d. i. das Vierfache der theoretischen Menge, sukzessive eingetragen. Das Reaktionsgemisch bleibt klar; offenbar bildet sich hier keine unlösliche Natriumverbindung des Amids. Dies dürfte auch der Grund der guten Ausbeute sein. Wenn das Natrium verbraucht ist, läßt man den Kolbeninhalt auf etwa 100° sich abkühlen, fügt dann zirka 750 *g* Wasser hinzu und kocht mehrere Stunden unter Rückflußkühlung, um das Amid zu verseifen. Hierauf gibt man ungefähr 200 *g* kristallisiertes Chlorbaryum in möglichst konzentrierter wässeriger Lösung hinzu und setzt das Kochen noch etwa 1 Stunde lang fort. Das Baryumpalmitat scheidet sich teils sofort, teils beim Erkalten als voluminöse, schuppig-kristallinische Masse ab. Um alle Palmitinsäure zu binden, wären weniger als 200 *g* Chlorbaryum nötig; indessen ist zu berücksichtigen, daß aus dem ursprünglich in der Lösung vorhandenen Natriumhydroxyd sich allmählich etwas Carbonat bildet, das einen Teil des Chlorbaryums in Form von Baryumkarbonat niederschlägt. Nach dem völligen Erkalten saugt man die Flüssigkeit vom Niederschlage so vollständig als möglich ab und wäscht mit Amylalkohol nach. Aus dem Niederschlage kann man durch Kochen mit verdünnter Salzsäure die unveränderte Palmitinsäure regenerieren. Das Filtrat besteht aus zwei Schichten. Die untere (wässerige) enthält nur Chlorbaryum und Ätznatron, beziehungsweise Chlornatrium und Ätzbaryt, die obere (amylalkoholische) den Hexadecylalkohol. Man hebt die letztere ab, wäscht sie mit verdünnter Salzsäure, um ihr die letzten Reste anorganischer Substanz zu entziehen, hebt wieder ab, trocknet sie mit Kaliumkarbonat und destilliert dann den größten Teil des Amylalkohols im Ölbade ab. Der Rückstand enthält den Hexadecylalkohol neben wenig Amylalkohol. Von der Abwesenheit des Hexadecylamins kann man sich durch eine Stickstoffprobe überzeugen. Man unterwirft nun das Gemisch der Destillation im Vakuum. Sobald der Hexadecylalkohol überzugehen anfängt, wechselt man die Vorlage. Das Destillat erstarrt schon im Rohre des Fraktionierkolbens, weshalb man durch Erwärmen desselben nachhelfen muß. Es gehen zirka 18 *g* fast völlig reinen Alkohols über; im Kolben bleibt ein unbedeutender Rückstand.

Der so gewonnene Hexadecylalkohol zeigt nach einer nochmaligen Destillation im Vakuum einen vollkommen scharfen Schmelzpunkt von 49·3° (nach der Literatur 49·5°); der Siedepunkt beträgt bei 9·5 *mm* 182 bis 184° (nach der Literatur bei 15 *mm* 189·5°). Die Elementaranalyse ergab:

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet auf $C_{16}H_{34}O$
C	78·92	79·23
H	14·27	14·19
O	6·81	6·58

Oktodecylalkohol aus Stearinsäureamid.

Dieser Versuch konnte ganz analog dem eben beschriebenen ausgeführt werden. Der Oktodecylalkohol wurde in derselben Ausbeute erhalten wie der Hexadecylalkohol.

Dodecylalkohol aus Laurinsäureamid.

Das Laurinsäureamid wurde nach dem Aschanschen Verfahren[1] dargestellt; die Ausbeute betrug 75% der theoretischen.

Die Abscheidung der bei der Reduktion unverändert gebliebenen Laurinsäure konnte auch hier mittels des Baryumsalzes geschehen, da dieses in der Kälte sowohl in Wasser als in Amylalkohol unlöslich ist. Die Isolierung des Amins, das bei der Reduktion des Laurinsäureamids in nicht unerheblicher Menge entsteht, bereitete eigentümliche Schwierigkeiten. Die beim Sebacinsäure- und Korksäureamid eingeschlagene Methode, wonach die Diaminchlorhydrate der amylalkoholischen Lösung einfach durch Ausschütteln mit verdünnter Salzsäure entzogen wurden, ist hier nicht durchführbar, weil das Dodecylaminchlorhydrat in Amylalkohol weit löslicher ist als in Salzsäure. Vor allem muß erwähnt werden, daß seine Löslichkeit in Salzsäure sehr von deren Konzentration abhängt. In reinem Wasser ist es ziemlich leicht löslich; doch ist es darin stark hydrolytisch

[1] Berl. Ber., *31*, 2344.

espalten. Diese Lösung zeigt ganz ähnliche physikalische igenschaften wie eine Seifenlösung. In Zwanzigstelnormal-alzsäure löst sich das Chlorhydrat noch ebenso gut; dagegen t es in halbnormaler Salzsäure bereits schwer löslich und bei och größerer Konzentration der Salzsäure ganz unlöslich. urch Normalsalzsäure kann man daher das Chlorhydrat aus einer Lösung in Zwanzigstelnormalsalzsäure ausfällen. Wir achten auch den Versuch, wie sich 1 *g* Dodecylaminchlor-ydrat zwischen 50 *g* Zwanzigstelnormalsalzsäure und 50 *g* mylalkohol verteilt; wir fanden dabei das ungünstige Resultat, aß das Chlorhydrat fast quantitativ vom Amylalkohol auf-enommen wird. Die Verteilung von 1 *g* Chlorhydrat zwischen 0 *g* derselben Salzsäure und 50 *g* Äther erfolgt hingegen rade umgekehrt; es geht fast quantitativ in die salzsaure sung. Das zu allen diesen Vorversuchen benötigte Dodecyl-minchlorhydrat bereiteten wir nach Krafft durch Reduktion n Lauronitril, das aus dem Laurinsäureamid durch Destilla-n mit Phosphorpentoxyd gewonnen wurde.[1] Aus den be-hriebenen Vorversuchen ergab sich, daß in der zunächst rliegenden amylalkoholischen Lösung die Trennung des decylamins vom Dodecylalkohol undurchführbar ist und daß an deshalb die amylalkoholische Lösung in eine ätherische rwandeln muß, der sich das Aminchlorhydrat leicht durch anzigstelnormalsalzsäure entziehen läßt.

Die Ausbeute an Dodecylalkohol betrug auf die Gesamt-nge des Amids berechnet 25% der theoretischen, die an in etwa 1%. Auf verbrauchtes Amid berechnet ergibt sich e 50prozentige Ausbeute an Alkohol, da 50% der dem Amid sprechenden Laurinsäure zurückgewonnen werden konnten.

Der Versuch wurde in der folgenden Weise durchgeführt: g Laurinsäureamid werden in 800 *g* Amylalkohol gelöst und g Natrium, somit das Dreifache der theoretischen Menge, in siedende Lösung eingetragen. Nach völliger Auflösung des triums werden 800 *g* Wasser in das etwas abgekühlte misch gegossen und dieses zum Zweck der Verseifung des cht reduzierten Amids 6 Stunden lang im Kochen erhalten.

[1] Berl. Ber., *15*, 1729; *23*, 2363.

Dann wird eine konzentrierte wässerige Lösung von etwa 250 *g* kristallisiertem Chlorbaryum hinzugefügt (auf das noch übrige Amid würde sich weniger berechnen; der Überschuß wird zum Teile wegen des eventuell vorhandenen Natriumcarbonats zugegeben) und damit noch etwa 1 Stunde lang gekocht. Nach dem völligen Erkalten saugt man die Flüssigkeit von dem voluminösen Niederschlag ab, der aus Baryumlaurat und etwas Baryumcarbonat besteht und zur Regenerierung der unveränderten Laurinsäure dienen kann. Man zersetzt ihn zu diesem Zweck mit heißer, verdünnter Salzsäure. Die zwei Schichten des Filtrats werden getrennt. Die untere (wässerige) ist wertlos; sie enthält nur Chlorbaryum und Ätznatron, respektive Chlornatrium und Ätzbaryt. Die amylalkoholische Schichte, welche den Dodecylalkohol und das Dodecylamin enthält, wird zunächst mit Wasser gewaschen und dann mit Kaliumcarbonat getrocknet. Man destilliert hierauf die Hauptmenge des Amylalkohols im Ölbad ab und nimmt den Rückstand in etwa 500 *g* Äther auf. Die dabei auftretende feste Abscheidung wird später besprochen werden. Dann fügt man solange tropfenweise konzentrierte Salzsäure hinzu, bis die Flüssigkeit eben sauer reagiert. Hierauf setzt man 500 cm^3 Zwanzigstelnormalsalzsäure hinzu und schüttelt damit gut durch. Der geringfügige weiße Niederschlag, der sich weder in der Salzsäure noch im Äther löst, wird jetzt abfiltriert. Das klare Filtrat besteht aus zwei Schichten, welche getrennt werden. Die wässerige Schichte wird auf dem Wasserbad eingedampft; sie hinterläßt das Dodecylaminchlorhydrat, das man leicht durch Umkristallisieren aus einem Gemisch von Alkohol und starker Salzsäure (der man Tierkohle zur Entfärbung zusetzen kann) rein erhält. Die ätherische Lösung wird mit Kaliumcarbonat getrocknet und dann der Äther abdestilliert. Der flüssige Rückstand enthält den Dodecylalkohol neben Amylalkohol. Er wird der Destillation im Vakuum unterworfen. Der Amylalkohol geht bei einem Druck von 15 *mm* unterhalb einer Ölbadtemperatur von 120° vollständig über; der Dodecylalkohol hingegen beginnt erst oberhalb einer Ölbadtemperatur von 150° zu destillieren. Das Destillat erstarrt sehr bald in der Vorlage und ist fast völlig rein. Man erhält etwa 11 *g*.

Zum Zweck der Bestimmung der physikalischen Konstanten und zur Elementaranalyse wurde der so gewonnene Dodecylalkohol nochmals im Vakuum destilliert; man erhält ihn bei der zweiten Destillation so rein, daß er trotz seinem niedrigen Erstarrungspunkt bereits im Ansatzrohr des Kolbens erstarrt. Der Schmelzpunkt wurde mit aller Sorgfalt nach zwei Methoden (sowohl mit einer minimalen Substanzmenge in einem am Quecksilbergefäß des Thermometers befestigten Kapillarröhrchen als mit einer bedeutenden Substanzmenge und darin eingetauchtem Thermometer) bestimmt; er betrug nach beiden Methoden 22·6°, erscheint somit etwas niedriger als der in den Handbüchern der Chemie angegebene von 24°. Der Siedepunkt zeigte dagegen mit dem von anderer Seite angegebenen völlige Übereinstimmung: bei 15 *mm* 143°, bei 9 *mm* 150°. Die absolute Reinheit der Substanz wurde durch die Elementaranalyse bewiesen:

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet auf $C_{12}H_{26}O$
C	77·38	77·32
H	14·11	14·10
O	8·51	8·58

Vom erhaltenen Aminchlorhydrat konnte das Chloroplatinat dargestellt werden; ferner wurde sein Gehalt an Chlorwasserstoff durch Titration mit der Theorie übereinstimmend gefunden.

Die Natur des früher erwähnten weißen Niederschlags, der bei der Extraktion des Amins mit Zwanzigstelnormalsalzsäure abfiltriert werden muß, konnte noch nicht festgestellt werden. Seine Menge kann übrigens kaum 1% des verwendeten Amids betragen. Die Substanz ist in Alkohol und Benzol ziemlich leicht löslich, ganz unlöslich dagegen in Wasser, Salzsäure, Kalilauge und Äther. Es gelingt sehr leicht, sie aus einem Benzol-Äthergemisch umzukristallisieren. Der Schmelzpunkt liegt auffallend hoch, er wurde nicht ganz scharf bei 195° gefunden. Wir setzen die diesbezüglichen Untersuchungen fort.

Dodecylalkohol aus Laurinsäureamid durch Reduktion in äthylalkoholischer Lösung.

Da unter den Amiden, deren Reduktion wir demnächst untersuchen wollen, sich bereits solche befinden, die nicht in amylalkoholischer Lösung reduziert werden können, machten wir den Versuch, das Laurinsäureamid, dessen Verhalten bei der Reduktion in amylalkoholischer Lösung uns schon bekannt war, zum Vergleich auch in äthylalkoholischer Lösung bei sonst genau gleichen Bedingungen zu reduzieren.

Das Resultat war ganz das erwartete: die Ausbeute an Dodecylalkohol ist nur halb so groß wie bei Anwendung des Amylalkohols, sie beträgt auf die Gesamtmenge des Amids berechnet etwa 12% der theoretischen, auf den verbrauchten Teil des Amids berechnet aber 40%, da etwa 70% der Säure zurückgewonnen werden konnten. Vom Amin ist hingegen sogar etwas mehr erhalten worden als bei der Reduktion in amylalkoholischer Lösung. Der unbekannte Körper vom Schmelzpunkt 195°, der bei der Reduktion in Amylalkohol entstand, hat sich auch hier in derselben geringen Menge gebildet. Die Verminderung der Ausbeute bei Benützung des Äthylalkohols wird offenbar durch die niedrigere Reaktionstemperatur bedingt. Vielleicht könnte man mit Äthylalkohol ebenso gute Resultate erzielen wie mit Amylalkohol, wenn man die Reduktion bei erhöhtem Druck in einem geeigneten Autoklaven vornähme, so daß die Temperatur der Lösung der des siedenden Amylalkohols gleichkäme.

Wir führten den Versuch in der folgenden Weise aus: 50 *g* Laurinsäureamid werden in 800 *g* Äthylalkohol gelöst und in die zum Sieden erhitzte Lösung 69 *g* Natrium eingetragen. Nach etwa 2 Stunden, wenn sich alles Natrium gelöst hat, fügt man 800 *g* Wasser hinzu und kocht damit etwa 3 Stunden. Nach vollendeter Verseifung gibt man zur teilweisen Entwässerung eine bedeutende Menge Kaliumcarbonat hinzu und läßt das Gemisch mehrere Stunden stehen. Die Flüssigkeit wird hierauf abgegossen[1] und die Hauptmenge des Äthylalkohols

[1] Das Natriumlaurat wird hiebei keineswegs von der Pottasche zurückgehalten, da es in Äthylalkohol leicht löslich ist.

daraus im Wasserbad abdestilliert. Zu dem Rückstand, der aus zwei Schichten besteht, fügt man Äther hinzu und filtriert das sich zum Teil abscheidende Natriumlaurat ab. Das Filtrat wird (etwa in einem Schacherlschen Apparat) mit Äther extrahiert. Der ätherische Auszug, welcher wesentlich nur Dodecylalkohol und Dodecylamin enthält, wird zunächst mit wenig Wasser gewaschen und dazu tropfenweise konzentrierte Salzsäure bis zum Eintritt der sauren Reaktion hinzugesetzt. Hierauf schüttelt man den Äther mit etwa dem gleichen Volumen Zwanzigstelnormalsalzsäure durch und filtriert den etwa sich abscheidenden Niederschlag (es ist dies der fragliche Körper vom Schmelzpunkt 195°) ab. Das Filtrat besteht aus zwei Schichten; die wässerige wird auf dem Wasserbad eingedampft und liefert das Dodecylaminchlorhydrat (1·5 *g*); die ätherische wird mit Kaliumcarbonat getrocknet; dann destilliert man den Äther und den restlichen Äthylalkohol ab und unterwirft schließlich den wesentlich aus Dodecylalkohol bestehenden Rückstand der Destillation im Vakuum. Man erhält 6 *g* Dodecylalkohol, der alsbald in der Vorlage erstarrt. Aus dem Natriumlaurat, das nach dem Zusatz von Äther sich abscheidet, ferner aus der wässerigen Lösung, die nach der Extraktion mit Äther zurückbleibt, kann die unveränderte Laurinsäure zurückgewonnen werden.

Über die Selbstspaltung roher tierischer Fette

(vorläufige Mitteilung)

von

P. Pastrovich.

(Vorgelegt in der Sitzung am 14. Jänner 1904.)

Gelegentlich der Fortsetzung der Versuche über den Einfluß der Gegenwart verschiedener Eiweißkörper auf Fette [1] wurde die Beobachtung gemacht, daß besonders Leimsubstanz eine große fettspaltende Wirkung ausübt. Da die Herstellung einer bei 35° C. haltbaren Emulsion von geschmolzenem Fett und der Lösung der Eiweißkörper bei den meisten Fetten verlangt, war anzunehmen, daß die Spaltung in noch vollkommenerer Weise bei Anwendung eines natürlichen Gemisches von Fett mit Leimsubstanz, wie dasselbe die rohen tierischen Fette darbieten, vor sich gehen müßte. Diesbezügliche Versuche hat vor einigen Jahren bereits E. Dieterich, [2] allerdings von einem anderen Gesichtspunkte ausgehend, angestellt und dabei für rohes Schweinefett und rohen Rindstalg konstatiert, daß bei achtwöchentlichem Stehenlassen dieser Rohfette bei der Temperatur von 30 bis 35° C. eine ziemlich beträchtliche Abspaltung freier Fettsäuren stattfindet.

Die vorliegenden Versuche sollten nun nicht nur die Spaltung rohen tierischen Fettes unter der angegebenen Behandlung

[1] P. Pastrovich und F. Ulzer, Ber. der Deutschen chem. Ges., 1903, 36, 209.

[2] Chem. Revue über die Fett- und Harzind., 1899, *6*, 168, 181, 201.

nachweisen, sondern hauptsächlich bezwecken zu erfahren, ob und durch welche einfachen Mittel es möglich wäre, die Spaltung so weit zu führen, daß das Rohfett quantitativ oder wenigstens nahezu quantitativ in Fettsäuren und Glyzerin zerlegt wurde, was speziell für Rohtalg in einzelnen Fällen auch von praktischem Wert wäre. Es wurden daher die Versuche vorerst mit rohem Rindstalg durchgeführt und mußten die diesbezüglichen Untersuchungen Dieterich's wiederholt werden. Hiebei ergaben sich insofern andere Resultate, als die Selbstspaltung in der Regel in viel schnellerer Zeit und bis zu einem bedeutend höheren Gehalte an freien Fettsäuren vor sich ging. Während Dieterich für rohen Rindstalg bei achtwöchentlichem Stehenlassen bei 30 bis 35° C. ein Ansteigen der Säurezahlen von 0·952 auf 69·385, beziehungsweise von 0·728 auf 43·78 und bei Gegenwart von 10% Wasser auf 64·23 beobachten konnte, wurden, wie aus den weiter unten folgenden Versuchstabellen ersichtlich ist, bedeutend höhere Säurezahlen meist schon nach 8 bis 14 Tagen erhalten.

Die Annahme, daß die Spaltung des Rohtalges wahrscheinlich durch die Zersetzungsprodukte der Leimsubstanz der das Fett einhüllenden Membranen verursacht wird, findet durch die Erfahrung der Praxis, daß geschmolzener Talg, welcher längere Zeit mit den Grieben stehen bleibt, schnell säuert, Bestätigung. Es sprechen dafür weiters die Ergebnisse der

Versuchsreihe I. Hiezu wurden die den rohen Talg einhüllenden Membranen isoliert, die etwa daran haftenden Fetteilchen abgeschabt (die Extraktion wurde absichtlich unterlassen) und anhaftendes Blut durch Abwischen mit feuchtem Filtrierpapier entfernt; die Membranen wurden hierauf an der Luft getrocknet und fein zerhackt. Dieselben wurden mit Kottonöl, welches mit mindestens 6% Wasser (der zur Spaltung nötigen Menge) versetzt worden war, zusammengebracht und in gut verschlossenen Flaschen in einem auf 35° C. erwärmten Raum im Dunkeln unter täglich einmaligem Umschütteln stehen gelassen; bei Versuch 3 wurden 2 cm^3 Normalschwefelsäure, bei Versuch 4 1 cm^3 Normalkalilauge zugesetzt.

Versuch:	1	2	3	4
zu Beginn	0·36	0·36	0·36	0·36
nach 1 Tage	1·75	2·70	0·35	0·31
» 2 Tagen	9·28	11·73	0·36	0·37
» 3 »	18·16	17·79	0·37	—
» 4 »	38·65	—	—	0·48
» 5 »	64·15	34·10	0·62	—
» 6 »	—	—	—	25·03
» 7 »	—	57·69	1·20	—
» 8 »	101·59	—	—	57·95
» 9 »	—	84·18	2·43	—
» 11 »	—	—	—	86·34
» 12 »	—	102·11	3·86	—
» 14 »	—	—	—	104·44
» 15 »	—	112·78	7·47	—
» 19 »	—	121·57	11·41	120·00
» 24 »		127·82	—	123·18

Es wurden angewendet:

Versuch:	1	2	3	4
ttonöl	100	100	100	100 *g*
mbranen	10	5	5	5 *g*
asser	6	12	10	11 *g*
rmalschwefelsäure	—	—	2	— *cm*³
rmalkalilauge	—	—	—	1 *cm*³

Spaltung ist also in der Tat eingetreten und war dieselbe, vorauszusehen, bei Gegenwart von 10% Membranen größer bei Anwendung der halben Menge derselben; Schwefelsäure langsamte die Fettspaltung bedeutend, während dieselbe bei genwart von Kalilauge nur in den ersten Tagen verzögert rde, dann stärker einsetzte, um schließlich mit der Spaltung nur mit Membranen und Wasser versetzten Öls ziemlich ichen Schritt zu halten.

Bei den folgenden Versuchen wurde Rohtalg von verschiedenen Körperteilen des Rindes verwendet, nachdem der-

selbe vorher von etwa anhaftendem Blut möglichst gereinigt und dann auf der Fettquetschmaschine zerkleinert worden war. Derselbe wurde, mit den entsprechenden Zusätzen versehen, in gut schließenden Gläsern im Dunkeln einer Temperatur von 35° C. dauernd ausgesetzt, wobei gleichzeitig ein Glas mit gemahlenem Rohtalg allein als Kontrollprobe hingestellt wurde. Die als zu Beginn der Versuche angegebenen Säurezahlen wurden durch Titrieren des betreffenden ausgeschmolzenen Rohtalges mit Zehntelnormalkalilauge in ätheralkoholischer Lösung ermittelt. Vor Untersuchung der einzelnen Proben wurde der Inhalt der Gläser gründlich durchgerührt, die entnommene Probe, wenn nötig, mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure versetzt, auf dem Wasserbade geschmolzen, mehrmals mit heißem Wasser gewaschen, das Fett filtriert, getrocknet und in ätheralkoholischer Lösung entweder mit Zehntel- oder mit Halbnormalkalilauge titriert.

		Versuchsreihe II.		Versuchsreihe II	
		Kleiner Kerntalg.		Talg von den Taschen	
	Versuch:	5	6	7	8
Säurezahl	zu Beginn	0·88	0·88	0·60	0·6
	nach 1 Tage ...	—	—	4·54	6·9
	» 2 Tagen ..	—	—	19·81	66·4
	» 3 » ..	—	—	46·32	127·2
	» 5 » ..	160·09	170·06	88·44	152·5
	» 7 » ..	173·50	181·61	180·24	178·4

Angewendet wurden:

Versuch:	5	6	7	8
Rohtalg	100	100	100	100 *g*
Wasser	—	12	—	12 *g*

Versuchsreihe IV.

Rohtalg von den Eingeweiden (Bandeltalg).

Versuch:	9	10	11	12	13	14	15
zu Beginn	2·64	2·64	2·64	2·64	1·36	1·36	0·36
nach 1 Tage ..	16·97	16·33	14·70	10·24	8·47	3·20	—
nach 3 Tagen	27·26	47·56	25·98	28·96	15·68	4·01	0·39
» 5 »	32·99	79·33	44·49	76·86	20·78	4·95	—
» 7 »	39·91	104·42	55·76	126·50	24·88	6·02	0·35
» 9 »	47·45	119·53	72·22	146·54	30·87	6·91	0·37
» 11 »	56·89	133·58	90·85	161·28	47·46	7·79	0·41
» 14 »	66·97	143·32	102·81	168·31	—	11·63	0·40
» 16 »	—	150·29	105·29	174·60	—	13·05	0·39
» 22 »	85·78	152·85	114·33	177·95	49·22	—	0·41

Angewendet:

Versuch:	9	10	11	12	13	14	15
Rohtalg.....	100	100	100	100	50	50	— *g*
Wasser.....	—	12	18	9	12	9	9 *g*
Ammoniak	—	—	—	3	—	3	3 *cm³*
Olivenöl.....	—	—	—	—	50	50	100 *g*

Versuchsreihe V.

Rohtalg vom Netz; Temperatur bei Versuch 22: 17·5° C.

Versuch:	16	17	18	19	20	21	22
zu Beginn	0·96	0·96	0·96	0·96	0·96	0·96	0·96
nach 2 Tagen	4·90	6·75	4·97	2·65	1·14	3·57	2·01
» 9 »	13·43	45·67	47·71	11·41	2·10	16·16	8·37
» 16 »	18·19	87·34	107·64	33·74	3·22	21·28	16·75
» 23 »	20·67	124·43	145·25	53·66	18·12	24·42	27·63
» 30 »	22·07	135·63	154·52	67·16	31·23	25·56	32·97
» 37 »	27·55	146·18	159·40	80·86	37·35	27·29	40·96
» 44 »	—	156·81	160·21	86·65	41·39	28·19	48·43
» 72 »	28·10	156·69	164·51	97·71	42·14	31·65	61·94

Verwendet wurden:

Versuch:	16	17	18	19	20	21	22
Rohtalg.....	100	100	100	100	100	50	100 *g*
derselbe geschmolzen..	—	—	—	—	—	50	— *g*
$^1/_{10}$ Ammoniak	—	—	1	3	5	—	— *cm³*
Wasser.....	—	12	11	9	7	12	— *cm³*

Versuchsreihe VI.

Rohtalg von den Nieren.

	Versuch:	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34
Säurezahl	zu Beginn	0·67	0·67	0·67	0·67	0·67	0·67	0·67	0·67	0·67	0·67	0·67	0·67
	nach 2 Tagen	4·02	4·85	2·05	2·52	—	4·43	4·48	4·65	4·45	2·71	1·90	0·86
	» 9 »	18·11	45·42	11·51	4·22	14·76	45·70	16·50	22·81	22·42	12·48	10·55	0·83
	» 16 »	29·20	76·69	18·64	4·56	25·64	103·29	31·08	64·56	69·73	34·05	21·67	0·85
	» 30 »	40·37	109·93	20·55	4·72	72·76	142·00	60·77	83·83	148·58	87·18	58·33	0·83
	» 58 »	62·79	128·48	35·88	5·68	115·79	155·05	84·44	157·15	165·23	115·12	111·85	1·09
	» 163 »	104·67	138·60	39·41	6·87	136·51	159·45	92·82	157·18	172·80	—	135·09	2·25

Angewendet waren;

Versuch:	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	
Rohtalg	100	100	100	100	100	100	100	100	100	50	50	—	*g*
Derselbe geschmolzen	—	—	—	—	—	—	—	—	—	50	50	100	*g*
$^n/_2$ Ammoniak	—	—	—	—	1	—	—	—	1	—	1	1	*cm³*
$^n/_2$ Kalilauge	—	—	—	—	—	1	—	—	—	—	—	—	*cm³*
$^n/_2$ Salzsäure	—	—	—	—	—	—	1	—	—	—	—	—	*cm³*
Wasser	—	12	—	—	11	11	11	18	17	12	11	11	*cm³*
Chloralhydratlösung, zweiprozentig	—	—	12	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
Sublimatlösung, zweiprozentig	—	—	—	12	—	—	—	—	—	—	—	—	

Die Versuche mußten hier unterbrochen werden.

Vor allem fallen die bei Rohtalg verschiedener Körperteile auftretenden Unterschiede in der Geschwindigkeit der Spaltung auf, welche ganz beträchtlich sind. Es dürfte diesem Umstande auch die Verschiedenheit zwischen den Dieterich'schen und den vorliegenden Beobachtungen zuzuschreiben sein. Aus Untersuchungen von Leopold Mayer[1] und vom Verfasser[2] ist bekannt, daß die Zusammensetzung des verschiedenen Körperteilen entnommenen Rindstalges ziemlich großen Schwankungen unterliegt und ist dies auch für andere tierische Fette konstatiert worden. Nach den vorliegenden Versuchen tritt bei oleïnreicherem Rohtalg eine größere Spaltungsgeschwindigkeit auf als bei oleïnärmeren.

Durch zugesetztes Wasser wird die Spaltung immer und in einzelnen Fällen sehr erheblich befördert; es scheint also die Menge des im Rohfett enthaltenen Wassers zur Spaltung des Fettes und zugleich zum vollständigen Abbau der Eiweißkörper nicht zu genügen. Der die größte Beschleunigung der Spaltung hervorbringende Wasserzusatz dürfte zwischen 12 und 18% liegen.

Gegenwart von Ammoniak oder von Kalilauge in sehr geringer Menge befördert die Spaltung bedeutend, während größere Mengen dieser Körper verzögernd auf dieselben wirken. Über die den günstigsten Erfolg hervorbringenden Mengen von Alkalien ist Genaueres noch nicht bekannt; es scheint auch hier ein Zusammenhang mit der Zusammensetzung der zu spaltenden Fette zu bestehen. Eigentümlich ist, daß auch hier, bei den geringen Mengen zugesetzten Alkalis und Ammoniaks, ein Unterschied in der Reaktionsgeschwindigkeit auftritt (Versuch 27 und 28), wie ein solcher zwischen fixen Alkalien und Ammoniak von Ostwald und anderen bei der Verseifung der Ester beobachtet wurde.

Verdünnte Mineralsäuren wirken verzögernd auf die Spaltung ein, ebenso zweiprozentige Chloralhydratlösung; zweiprozentige Sublimatlösung stellt die Spaltung nahezu ein.

---

[1] Benedikt-Ulzer, Analyse der Fette und Wachsarten, IV. Aufl., 836.

[2] Ibid., 837.

Die Versuche, durch Zusatz von Rohtalg zu anderen Fetten die Spaltung auf diese zu übertragen, gaben sehr verschiedene Resultate; in dem einen Falle, wo gleiche Teile Rohtalg und Kottonöl gemischt worden waren, war die Spaltung nur bis zu ungefähr zwei Drittel der der zugesetzten Rohtalgmenge entsprechenden vorgeschritten (Versuch 10 und 13); in einem anderen Falle, wo gleiche Teile roher und geschmolzener Talg zusammengebracht worden waren, war die eingetretene Spaltung größer als die der zugesetzten Rohtalgmenge entsprechende (Versuch 24 und 32), so daß hier außer dem zugesetzten Rohtalg noch ungefähr 25% des geschmolzenen Talges gespalten worden waren.

Durch Zusatz geringer Mengen Ammoniak zu Kottonöl und zu Talg war, wie anzunehmen, keine nennenswerte Spaltung dieser Fette eingetreten.

Der Geruch der in Zerzetzung begriffenen Fettmassen ist nicht unangenehm, säuerlich, manchmal an frischen Käse erinnernd; die Farbe entspricht der des angewandten Rohfettes; nur die Zusätze von Ammoniak oder fixen Alkalien enthaltenden Massen sind rötlichgelb gefärbt. Zu Beginn der Spaltung tritt freies Ammoniak auf. Die durch Ausschmelzen der Reaktionsmassen erhaltenen Fettsäuren sind nur dann, wenn mit Zusätzen von Basen gearbeitet wurde, etwas gelblich gefärbt, sonst immer farblos und enthalten immer geringe Mengen Ammoniakseifen, weswegen es behufs genauer Bestimmung der Säurezahlen nötig ist, das Schmelzen der Proben unter Zusatz verdünnter Säuren vorzunehmen. Hiebei trat bei allen nur mit Wasser oder mit Alkalien versetzten Proben starker Geruch nach Ameisensäure auf (Abbau der Eiweißkörper), welche auch sonst noch durch ihre charakteristischen Reaktionen nachgewiesen werden konnte.

Die Berechnung der Geschwindigkeitskoeffizienten der Spaltung für die einzelnen Zeitabschnitte ergab keine konstanten Zahlen; vielmehr sind die Geschwindigkeitskoeffizienten in der ersten Phase oder in einer der ersten Phasen am größten, um dann stetig zu fallen; es erinnert dies an die von Ostwald [1]

[1] W. Nernst, Theoretische Chemie, III. Aufl., 516.

konstatierte Tatsache des Zurückgehens des Geschwindigkeitskoeffizienten bei der Verseifung von Amylacetat durch Ammoniak infolge der hemmenden Einwirkung des gebildeten neutralen Ammoniumsalzes.

Trotzdem der Einfluß der Gegenwart verdünnter Säuren und verdünnter Alkalien auf die besprochenen Spaltungsvorgänge an ähnliche Erscheinungen bei einigen durch Fermente hervorgerufenen Vorgängen erinnert, so gelang es bisher weder aus den das Rohfett einhüllenden Membranen, noch aus dem Fette selbst ein Enzym zu isolieren; es geht ja auch aus der mit Quecksilberchlorid versetzten Probe hervor, daß, wenn überhaupt ein Enzym vorhanden wäre, dessen Menge eine nur ganz geringe sein könnte. Die nahezu vollständige Einstellung der Spaltung in diesem Versuche deutet vielmehr auf das Vorhandensein von Kleinlebewesen und sprechen viele Umstände dafür, daß dies aerobe Mikroben seien; diese veranlassen den Abbau der Eiweißkörper, wodurch das Auftreten von Ammoniak bedingt ist, und dieses wirkt verseifend auf die Fette ein. Es ist also auch hier, der Ansicht von Duclaux[1] gemäß, eine Wechselwirkung zwischen den Umsetzungsprodukten der Eiweißkörper und den Umsetzungen des Fettes anzunehmen.

Nun ist bekannt, daß so geringe Mengen Ammoniak, wie sich dieselben durch die Zersetzung der das Rohfett einhüllenden Membranen bilden, bei der Versuchstemperatur von 35° C. Neutralfette nicht oder nur in äußerst geringer Menge verseifen. Da weiters die Ammoniakseifen zu den äußerst labilen Verbindungen zu zählen sind, welche sehr leicht ihr Ammoniak abgeben, so dürfte die Annahme, daß die durch eine kleine Menge Ammoniak hervorgebrachte Spaltung einer verhältnismäßig großen Menge Neutralfett durch Katalyse erfolgt, wohl berechtigt sein. Welche Körper hier als Katalysatoren wirken, ob die Mikroorganismen selbst oder gewisse Abbauprodukte der Eiweißkörper, ist noch zu untersuchen.

In der bei dem Ausschmelzen der Reaktionsmasse verbleibenden wässerigen schwach sauren Flüssigkeit befindet

[1] Principes de laiterie, p. 289, durch Weigmann und Backe, Milchzeitung, 1898, p. 757, 774.

sich das der Spaltung entstammende Glyzerin; ob dieses in seiner Gänze vorhanden ist oder ob ein Teil desselben durch die Mikroben aufgebraucht oder sonst verändert wurde, muß erst bestimmt werden.

Zur Klärung der im Vorhergehenden geschilderten Erscheinungen wird die Arbeit gelegentlich fortgesetzt und zur Zeit über die Ergebnisse derselben berichtet werden.

Über substituierte Benzaldehyde

(*o*-Chlor-*m*-nitrobenzaldehyd und Dimethyl-*o*-amidobenzaldehyd)

von

Paul Cohn und **Albert Blau.**

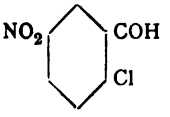
Aus dem chemischen Laboratorium des k. k. technologischen Gewerbemuseums in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Jänner 1904.)

In folgenden hier beschriebenen Untersuchungen, haben wir uns die Aufgabe gestellt, die bisher nicht sehr große Zahl substituierter Benzaldehyde zu vermehren. Das Interesse an denselben ist erheblich gestiegen, seitdem eine Anzahl dieser Verbindungen fabrikmäßig im großen Maßstab dargestellt wird. Hierzu gehören *o*-Nitrobenzaldehyd als Ausgangsmaterial für die Darstellung von künstlichem Indigo, *p*-Amidobenzaldehyd u. a., welche gegenwärtig ein leicht zugängliches Ausgangsmaterial für die Darstellung weiterer Benzaldehydderivate bilden.

Der bereits bekannte aber nur kurz beschriebene Chlor-5-nitrobenzaldehyd wurde zunächst als Ausgangsprodukt verwendet, um ihn in verschiedene Derivate überzuführen.

Bekanntlich wird das Chloratom im Chlorbenzol durch den Eintritt von Nitrogruppen in die ortho- oder para-Stellung reaktionsfähig und läßt sich dann gegen verschiedene Atomgruppierungen austauschen. Es war also zu erwarten, daß sich in *o*-Chlor-*m*-nitrobenzaldehyd



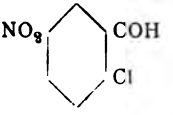
in dieser Hinsicht als reaktionsfähig erweisen würde, umsomehr als die Beweglichkeit des Chloratoms hier außer durch die Nitrogruppe auch durch die orthoständige Aldehydgruppe erhöht werden muß. Es gelang in der Tat leicht in dieser Verbindung das Chlor durch Einwirkung von Dimethylamin durch die Dimethylamidogruppe zu ersetzen und so zu einem Nitroderivat des *o*-Dimethylamidobenzaldehyds zu gelangen.

Da *o*-Dimethylamidobenzaldehyd bisher noch nicht dargestellt war, versuchten wir mit Erfolg diese Verbindung durch Methylieren von *o*-Amidobenzaldehyd herzustellen und wurde sie in ihren Eigenschaften sowie durch Darstellung einiger Derivate näher charakterisiert.

Auffallenderweise zeigt der 2-Chlor-5-nitrobenzaldehyd gegen aromatische Basen eine sehr viel geringere Reaktionsfähigkeit; es ergab sich, daß bei Einwirkung von Anilin beispielsweise das Chlor nicht gegen den Amidorest ausgetauscht wird, sondern sich der letztere mit der Aldehydgruppe zu einer Benzylidenverbindung vereinigt. Eine Zahl dieser Verbindungen wurde dargestellt und beschrieben.

Experimentelles.

I. 2-Chlor-5-nitrobenzaldehyd.



Durch Nitrieren des *o*-Chlorbenzaldehyds hat Erdmann[1] den 2-Chlor-5-nitrobenzaldehyd dargestellt. Die Gesellschaft für chemische Industrie[2] in Basel gewann denselben bei der Trennung des *o*-Chlor- und *p*-Chlorbenzaldehyds als Nebenprodukt. Der uns von der Firma Kalle & Ko. in Biebrich in liebenswürdiger Weise zur Verfügung gestellte Nitro-*o*-chlorbenzaldehyd erwies sich als kein einheitliches Produkt: neben

[1] Ann. 272, 153.

[2] D. R. P. 102745. Friedländer V. 133.

2-Chlor-5-nitrobenzaldehyd scheint auch in geringen Mengen 2-Chlor-3-nitrobenzaldehyd vorhanden zu sein. Durch Umkristallisieren aus heißem Alkohol ließ sich das gewünschte Ausgangsmaterial leicht isolieren.

Die Konstitution des erhaltenen Aldehyds wurde ermittelt durch Überführung seines Oxims in das bereits bekannte Nitril. (Schmelzpunkt 105 bis 106°).[1]

Der 2-Chlor-5-nitrobenzaldehyd wurde bereits von Erdmann[2] beschrieben. Er ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich, schwerer in Wasser, Schwefelkohlenstoff und Ligroin. Aus Alkohol erhält man ihn in weißen seidenglänzenden Nadeln, die bei 80° schmelzen. Mit Wasserdampf ist er flüchtig. Sein Phenylhydrazon wurde bereits von Bone[3] dargestellt; es kristallisiert aus Alkohol in glänzenden roten Nadeln, die bei 183° schmelzen (gegen 182° von Bone gefunden).

Analyse:

·3414 *g* Substanz gaben 0·1700 *g* AgCl.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{13}H_{10}O_2N_8Cl$	Gefunden
Chlor.....	12·72	12·31

Sein bereits von Erdmann angeführtes Oxim, welches aus Alkohol in weißen Nädelchen kristallisiert, schmilzt bei 146 bis 147°.

Analyse:

·3120 *g* Substanz gaben 0·2222 *g* Chlorsilber.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_7H_5N_2O_3Cl$	Gefunden
Chlor.....	17·45	17·60

[1] Henry Berl. Ber. 2. 493.
[2] Ann. 272. 153.
[3] Berl. Ber. 1893. 1256.

Durch Reduktion des 2-Chlor-5-nitrobenzaldehyds mit überschüssigem Bisulfit, Verkochen der schwefligen Säure mit Salzsäure, erhält man das salzsaure Salz des 2-Chlor-5-amidobenzaldehyds in amorphem Zustande. Dieses läßt sich durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat in den 2-Chlor-5-acetamidobenzaldehyd überführen. Derselbe wurde durch Fällung mit Sodalösung ausgeschieden. Er ist in heißem Wasser und heißem Alkohol leicht löslich; aus Xylol umkrystallisiert erhält man ihn in weißen glänzenden Nadeln, die bei 163 bis 164° schmelzen.

Analyse:

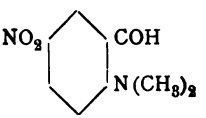
0·1064 *g* Substanz gaben 0·0770 *g* Chlorsilber.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_9H_8O_2NCl$	Gefunden
Chlor	17·77	17·95

Es zeigte sich, daß bei Kondensationen des 2-Chlor-5-nitrobenzaldehyds sowohl das Chlor als auch die Aldehydgruppe in Reaktion treten kann. Dimethylamin substituiert das Chlor bereits in der Kälte. Primäre aromatische Aldehyde lassen das Chlor unangegriffen, die Aldehydgruppe tritt in diesen Fällen unter Bildung von Benzylidenverbindungen in Reaktion.

_m_-Nitro-_o_-dimethylamidobenzaldehyd.



Läßt man äquimolekulare Mengen Aldehyd und Dimethylamin in alkoholischer Lösung über Nacht in einem geschlossenen Gefäße stehen, so scheidet sich, bei nicht zu großer Verdünnung, das Kondensationsprodukt zum Teil in Kristallen aus.

Die alkoholische Lösung wird nahe zur Trockene eingedampft, der kristallinisch ausfallende Aldehyd aus Ligroin umkrystallisiert. Man erhält ihn so in kleinen gelben Nadeln, die bei 105° schmelzen.

Das Kondensationsprodukt zeigt Aldehydeigenschaften. Sein auf die gewöhnliche Weise erhaltenes Oxim, das aus Ligroin in schönen gelben Nadeln kristallisiert, schmilzt bei 125°.

Sein Hydrazon, das man sofort erhält, wenn man die essigsaure Lösung des Aldehyds mit Phenylhydrazin zusammenbringt, kristallisiert aus Alkohol in prachtvoll dunkelroten Nadeln und hat einen Schmelzpunkt von 168°.

Der Aldehyd verträgt ein Kochen mit Natriumbisulfit, wenn selbes auch in großem Überschuß verwendet wird. Er löst sich in diesem Reagens unverändert. Der Aldehyd erweist sich frei von Chlor. Mit Salzsäure gibt er leicht ein lösliches salzsaures Salz. Mit Platinchlorid erhält man ein leicht zersetzliches Platindoppelsalz.

Analyse:

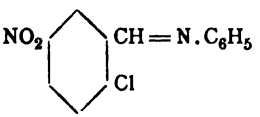
0·0987 *g* Substanz gaben 12·8 *cm*³ feuchten N bei 17° und 749 *mm*.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_9H_{11}O_3N_3$	Gefunden
N	14·40	14·80

Kondensation mit Anilin.

Bei der Kondensation mit Anilin wurde nicht das Chlor substituiert, sondern trat die Aldehydgruppe in Reaktion, indem unter Wasseraustritt *o*-Chlor-*m*-nitrobenzylidenanilin gebildet wurde.



Um diese Verbindung zu erhalten, wurden die äquimolekularen Mengen Aldehyd und Anilin in wenig Alkohol gelöst, zum Kochen erhitzt und erkalten gelassen. Bei Einhalten dieser Angaben kristallisiert die Benzylidenverbindung dann direkt aus. Sie wurde aus Alkohol umkristallisiert und erhält man sie so in schönen gelben Nadeln, die bei 103° schmelzen.

Analyse:

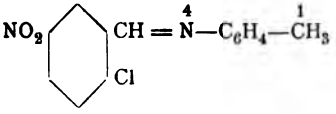
0·1507 *g* Substanz gaben 13·0 *cm*³ feuchten N bei 14° und 757·5 *mm*.
0·1845 *g* Substanz gaben 0·0972 *g* Chlorsilber.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{13}H_9O_2N_2Cl$	Gefunden
N	10·75	10·12
Chlor	13·46	13·03

Kondensation mit *p*-Toluidin.

Die Kondensation wird analog derjenigen mit Anilin ausgeführt. Das Kondensationsprodukt *o*-Chlor-*m*-nitrobenzyliden-*p*-toluidin



kristallisiert aus Eisessig in braungelben glänzenden Blättchen, die bei 133° schmelzen.

Analyse:

0·2286 *g* Substanz gaben 0·1224 *g* Chlorsilber.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{14}H_{11}O_2N_2Cl$	Gefunden
Chlor	12·93	13·23

Kondensation mit *o*-Toluidin.

Die Kondensation erfolgt ebenso wie die mit Anilin. Aus Alkohol umkristallisiert erhält man das *o*-Chlor-*m*-nitrobenzyliden-*o*-toluidin in glänzenden grünlichen Schuppen, die bei 125° schmelzen.

Analyse:

·2339 *g* Substanz gaben 0·1241 *g* Chlorsilber.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{14}H_{11}O_2N_2Cl$	Gefunden
	12·93	13·14

Kondensation mit α-Naphtylamin.

Das Kondensationsprodukt, das man leicht auf dieselbe rt wie die oben angeführten erhält, ist in Alkohol sehr chwer löslich.

Aus Schwefelkohlenstoff umkristallisiert, erhält man das -Chlor-*m*-nitrobenzyliden-α-naphtylamin in gelben adeln, welche bei 176° schmelzen.

Seine Chlorbestimmung ergab:

·1649 *g* Substanz gaben 0·0763 *g* Chlorsilber.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{17}H_{11}O_2N_2Cl$	Gefunden
Chlor	11·29	11·44

II. Dimethyl-*o*-amidobenzaldehyd.

Der Aldehyd wurde aus *o*-Amidobenzaldehyd durch ethylieren mit Dimethylsulfat dargestellt. Der *o*-Amidobenzdehyd wurde nach den Angaben von Cohn und Springer[1] halten.

Zur Darstellung des methylierten Produktes wurden 10 *g* Amidobenzaldehyd in wenig Methylalkohol suspendiert, zu ieser Suspension Natriumkarbonat im Überschuß zugefügt nd hierauf die dreifache molekulare Menge Dimethylsulfat ugegeben. Durch mäßiges Erwärmen auf dem Wasserbade urde die Reaktion eingeleitet und war dieselbe nach kurzer eit beendigt. Das erhaltene Produkt wurde nun einer Wasser-

[1] Monatshefte für Chemie, XXIV, p. 87 ff.

dampfdestillation unterworfen, wobei nebst Dimethyl-*o*-amidobenzaldehyd auch unangegriffener Amidobenzaldehyd und einfach methylierter Aldehyd übergingen.

Um ein einheitliches Dimethylprodukt zu erhalten, wurde das Wasserdampfdestillat mit Äther ausgeschüttelt, der Äther verdampft und das zurückbleibende Öl mit Essigsäureanhydrid über Nacht stehen gelassen. Das Essigsäureanhydrid führte sowohl unangegriffenen *o*-Amidobenzaldehyd als auch Monomethyl-*o*-amidobenzaldehyd in mit Wasserdämpfen nicht flüchtige Acetylverbindungen über. Nachdem demnach das erhaltene Öl mit Essigsäureanhydrid behandelt worden war, wurde mit Sodalösung stark alkalisch gemacht und das reine Kondensationsprodukt mit Wasserdampf überdestilliert. Besser verfährt man, wenn man die salzsaure Lösung des Methylierungsproduktes mit verdünnter Natriumnitritlösung bis zum Auftreten der Reaktion auf salpetrige Säure versetzt, die durch Ausschütteln mit Äther vom Nitrosamin befreite Lösung alkalisch macht und mit Dampf destilliert. Das Destillat wurde mit Äther ausgeschüttelt, der Äther verdampft und so der Dimethyl-*o*-amidobenzaldehyd als gelbes Öl erhalten.

Im Vakuum bei 30 *mm* Druck siedet er bei 142°, bei gewöhnlichem Athmosphärendruck bei 244° C. und destillierte der Aldehyd bei dieser Temperatur unzersetzt in die Vorlage über.

Mit Platinchlorid erhält man ein Platindoppelsalz. Zur Darstellung desselben wird der Aldehyd in wenig fast konzentrierter Salzsäure gelöst und zu dieser Lösung soviel einer 10%igen Platinchloridlösung zugesetzt, bis kein Platinsalz mehr ausfällt. Der erhaltene Niederschlag wird abgesaugt, in wenig Wasser, dem einige Tropfen konzentrierter Salzsäure zugesetzt wurden, vorsichtig in der Siedehitze gelöst, dann wird filtriert und auskristallisieren gelassen. Man erhält so das Platindoppelsalz

$$\left[C_6H_4\begin{<}{COH \atop N(CH_3)_2 . HCl}\right]_2 Pt . Cl_4$$

in lichtbraunen Nadeln. Selbe erweisen sich als frei von Kristallwasser.

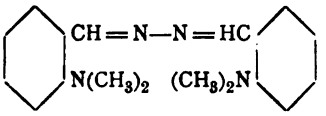
Analyse:

)·2279 *g* Substanz — bei 100° getrocknet und im Vakuum über Schwefelsäure erkalten gelassen — gaben 0·0627 *g* Platin.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{18}H_{24}O_2N_2Cl_6Pt$	Gefunden
Platin . . .	27·55	27·51

Das Oxim wurde nach der allgemein üblichen Methode rgestellt; es kristallisiert aus Petroläther in weisen Nadeln m Schmelzpunkt 84 und 85°. Zur näheren Charakteristik des dehyds wurde noch analog dem von Curtius & Jay hergestellten Benzalazin[1] das Tetramethyl-*o*-diamidobenzalazin dargestellt.



1 *g* Aldehyd wurde in wenig Alkohol gelöst und mit soviel asser versetzt, daß keine Trübung eintritt; zu dieser Lösung rd eine wässerige Lösung von 1·5 *g* schwefelsaurem ydrazin zugesetzt. Die Benzalazinverbindung fällt in gelben deln aus, die aus Alkohol umkrystallisiert bei 148 und 149° hmelzen.

Das Tetramethyl-*o*-diamidobenzalazin löst sich in verünnter Salzsäure farblos auf. Seine salzsaure Lösung gibt it Platinchlorid ein kristallisierendes Doppelsalz.

Analyse:

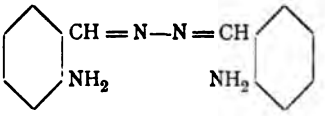
)·0738 *g* Substanz gaben 12·2 cm^3 feuchten Stickstoff bei 15° und 755 *mm*.

[1] Journal für praktische Chemie, [2] 39, 44.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{18}H_{22}N_4$	Gefunden
Stickstoff ...	19·05	19·22

Da die Benzalazinverbindung des *o*-Amidobenzaldehyds auch noch nicht bekannt war, wurde auch diese Verbindung dargestellt.



0·5 *g* *o*-Amidobenzaldehyd wurden in zirka 100 *cm*³ Wasser gelöst und in einem Kolben mit 0·5 *g* schwefelsaurem Hydrazin, das vorher im Wasser gelöst worden war, gut geschüttelt. Hierauf wurde etwas erwärmt und über Nacht stehen gelassen. Das *o*-Diamidobenzalazin schied sich in gelblich gefärbten Nadeln aus, die aus Alkohol umkrystallisiert bei 248° scharf schmelzen.

Analyse:

0·1545 *g* Substanz gaben 31 *cm*³ feuchten Stickstoff bei 16° und 754·3 *mm*.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{14}H_{14}N_4$	Gefunden
Stickstoff ...	23·53	23·24

Über aromatische Oxamid- und Carbamidderivate

von

Paul Camill Taussig.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 18. Februar 1904.)

Die Kombination der Tatsachen, daß sich einerseits Karbamide allgemein durch Einwirkung von Kohlensäureester auf Ammoniak, respektive primäre und sekundäre Amine darstellen lassen, andrerseits Kohlensäureester auch aus Oxalester gewonnen werden kann, ließ in mir die Frage auftauchen, ob man nicht, von den fertigen Oxamidderivaten ausgehend, direkt zu den betreffenden Harnstoffderivaten gelangen könnte.

Die Überführbarkeit des Oxamids selbst in Harnstoff ist bereits durch eine bis in das Jahr 1847 zurückreichende Arbeit von Williamson[1] nachgewiesen; dieser erhielt nämlich Harnstoff, »als er Oxamid mit Quecksilberoxyd in einem Probierglase über der Weingeistflamme erhitzte«. Liebig erhielt übrigens ebenfalls Harnstoff, indem er — wie es a. a. O. knapp vorher heißt — Oxamiddämpfe durch ein rotglühendes Rohr hindurchleitete.

In einem Falle ist auch die Überführung eines Derivates des Oxamides in eines des Karbamides ausgeführt worden, und zwar von A. W. Hofmann[2] bei seinen Arbeiten über Anilide.

---

[1] »Mémoires du congrès scientif. de Venise 1847«, zitiert im Lehrbuch der organischen Chemie von Ch. Gerhardt, übersetzt vom Verfasser und Dr. R. Wagner (Leipzig 1854), p. 457.

[2] Annalen, *74*, 33.

Er fand, daß sich bei der Destillation von Oxanilid für sich oder besser mit Phosphorpentoxyd neben Phenylisocyanat in ganz geringer Menge auch Diphenylharnstoff bildet.

Daß die Überführung der Oxalyl- in die Carbonylgruppe eine in verschiedenen Körperklassen ausführbare Reaktion ist, geht aus einer Beobachtung von Viktor Meyer und Max Wittenberg[1] hervor. Dieselben erhielten nämlich beim Destillieren von Benzil über glühendes Bleioxyd Benzophenon.

Wie die besprochenen Beobachtungen erwarten ließen, haben auch meine im Folgenden mitgeteilten Versuche, Oxamidderivate (und zwar mittels Quecksilberoxyd) in Harnstoffderivate überzuführen, durchwegs ein positives Ergebnis geliefert. Sie erstrecken sich auf die Oxalylderivate von 6 primären aromatischen Basen (Anilin, *o*- und *m*-Toluidin, 4-Amino-1-3-Xylol, *o*-Tolidin und *m*-Nitranilin). Wie man sieht, sind die Amine teils *o*-, teils *m*-, teils *p*-substituiert. Unter den Substituenten befindet sich sowohl Methyl-, als die stark negativierende Nitrogruppe; die Oxalylgruppe, meist in offener Kette befindlich, ist in einem Falle (Oxalyl-*o*-Tolidin) auch in einer ringförmigen Verbindung vorhanden. Da die Reaktion in allen diesen Fällen gelang, scheint sie von recht allgemeiner Anwendbarkeit zu sein; vielleicht wird die Überführung der Oxalyl- in die Carbonylgruppe, beziehungsweise Herausnahme der CO-Gruppe mittels Quecksilberoxyd nicht bloß bei Oxamiden, sondern auch in anderen Körperklassen ausführbar sein.

Carbanilid aus Oxanilid.

Das Oxanilid bereitete ich mir auf die von Gerhardt[2] angegebene Methode. Es wird ein inniges Gemenge von Diphenyloxamid und rotem Quecksilberoxyd in molekularen Mengen hergestellt und 5 bis 10 *g* davon aus einer kleinen Retorte mit zunächst leuchtender freier Flamme erhitzt; dabei hat es sich

[1] Berichte, *16*, 501.

[2] Annalen, *60*, 308.

n diesem sowie ähnlichen Fällen als zweckmäßig erwiesen, urch eine bis zum Boden der tubulierten Retorte reichende öhre einen schwachen Kohlensäurestrom zu leiten, um die bei er Reaktion gebildeten Dämpfe so rasch als möglich von den eißen Retortenwänden in die Vorlage hinüberzuführen. Während das Gemenge niederschmilzt, beschlägt sich der elm und später der Hals der Retorte mit weißen, strahligen ristallen; alsbald geht die Hauptreaktion bei zirka 350° nach er Gleichung

$$\begin{matrix} C_6H_5NH.CO \\ | \\ C_6H_5NH.CO \end{matrix} + HgO = \begin{matrix} C_6H_5NH \\ \\ C_6H_5NH \end{matrix} \rangle CO + CO_2 + Hg$$

chtbar vor sich, indem sich lebhaft Gasblasen entwickeln, die ch als Kohlendioxyd erweisen, während ein weißer Nebel in e Vorlage übergeht. Bei fortgesetztem Erhitzen gelangen uecksilbertröpfchen aus dem Innern der Retorte bis in den als derselben.

Das gewonnene Destillat löst sich größtenteils in heißem eingeist leicht auf (etwaige ungelöst bleibende Partikelchen, n unverändert sublimiertem Oxanilid herrührend, das in ässrigem Alkohol unlöslich ist, sind abzufiltrieren) und krystalsiert aus demselben beim Erkalten in haarförmigen Gebilden; s erweist sich durch den Schmelzpunkt bei 235°[1], der mit dem ch Baeyer[2] bereiteten Diphenylcarbamid übereinstimmt, owie eine Analyse in der Tat als Carbanilid.

0·2501 *g* Substanz gaben 0·6706 *g* Kohlensäure und 0·1291 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{13}H_{12}ON_2$
C	73·13	73·51
H	5·78	5·71

Die Ausbeute an Carbanilid beträgt 20 bis 25% des angewendeten Oxanilides, indem bei der hohen Reaktions-

[1] Weith, B. *9*, 821.

[2] Annalen, *131*, 252.

temperatur ein großer Teil als verkohlter Retortenrückstand verloren geht; dieselbe läßt sich weder durch Anwendung von Vakuum bei der Destillation, weil dabei das Oxanilid größtenteils unverändert sublimiert, noch durch allmähliches Erhitzen z. B. im Ölbad, steigern.

o-Ditolylharnstoff aus *o*-Oxaltoluid.

Viel reicher gestaltet sich die Ausbeute beim *o*-Oxaltoluid, das bei der Destillation mit Quecksilberoxyd 40 bis 50% *o*-Ditolylharnstoff liefert, indem die Reaktion bei niedrigerer Temperatur, im übrigen aber der im Vorhergehenden beschriebenen ganz analog verläuft. Das aufgefangene Produkt ist rein weiß und besteht ausschließlich aus dem Harnstoffe, den ich nach zweimaligem Umkristallisieren aus Alkohol mit konstantem Schmelzpunkte von 250° erhielt, so daß ich ihn durch Verbrennung identifizierte.

0·2008 *g* Substanz gaben 0·5508 *g* Kohlensäure und 0·1185 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_{16}ON_2$
C	74·76	74·94
H	6·76	6·73

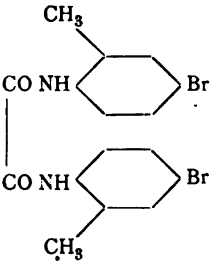
Dibrom-*o*-Oxaltoluid.

Bei dieser Gelegenheit versuchte ich, da dies bisher beim Oxal-*o*-Toluid noch nicht geschehen ist, dessen Bromierung, was mich zu zwei im Folgenden beschriebenen Bromprodukten führte.

Läßt man zur heiß gesättigten, fast kochenden Lösung von Oxal-*o*-Toluid in Eisessig (1 Molekül) elementares Brom (2 Moleküle), langsam zutropfen, so geht die Reaktion unter lebhafter Bromwasserstoffentwicklung nach der Gleichung vor sich:

$$(C_7H_7NHCO)_2 + 4Br = 2HBr + (C_7H_6BrNHCO)_2.$$

Nachdem die erste Hälfte des Broms zugeflossen ist, beginnen sich weiße Nadeln auszuscheiden, die sich nach beendigter Reaktion beim Erkaltenlassen reichlich vermehren. Durch mehrmaliges Auskochen mit Alkohol, in dem das Produkt nur wenig löslich ist, und nachheriges Umkristallisieren aus Eisessig oder Benzol gelangte ich zu einem schließlich bei 254 bis 255° konstant schmelzenden Körper, der durch Verbrennung und Brombestimmung als Dibromprodukt des Oxalduids, und zwar analog dem von Dyer und Mixter[1] beschriebenen *p*-Dibromoxanilid, durch den unten beschriebenen Konstitutionsnachweis als



anzusprechen ist.

I. 0·3159 *g* Substanz gaben 0·5221 *g* Kohlensäure und 0·1034 *g* Wasser.
II. 0·2068 *g* Substanz gaben 0·1809 *g* Bromsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{14}O_2N_2Br_2$
C	45·06	45·07
H	3·63	3·32
Br	37·26	37·53

Dieser Körper stellt weiße, glänzende Nadeln dar, ist in der Siedehitze leicht löslich in Anilin und Nitrobenzol, löslich in Benzol, Toluol, schwerer in Eisessig und aus allen diesen Lösungsmitteln prächtig kristallisierend, in heißem Wasser unlöslich und wird von verdünnten Säuren nicht angegriffen.

[1] Am. Chem. Journal, *8*, 35; zitiert in Ber. Ref. *20*, 214.

Beim Behandeln mit 20prozentigem, alkoholischem Kali löst sich das Produkt leicht auf und läßt sich bei mehrstündigem Kochen am Rückflußkühler verseifen. Es bildet sich ein Niederschlag von in Alhohol unlöslichem Kaliumoxalat, während das entstehende Bromtoluidin in Lösung bleibt. Nachdem ich den Alkohol verdampft hatte, konnte ich letzteres in einem Strom von Wasserdampf überdestillieren. Das sich abscheidende, in Äther aufgenommene Öl lieferte beim freiwilligen Verdunstenlassen des Lösungsmittels harte, weiße Kristallblättchen, die bei 57 bis 58° schmolzen und die charakteristischen Eigenschaften des 5-Brom-2-Aminotoluols[1] aufwiesen. Identifiziert wurde das Produkt als *m*-Brom-*o*-Toluidin durch sein salpetersaures Salz,[2] das bei 182° unter Zersetzung schmelzende, lange Nadeln bildet; durch Darstellung von Acetyl-*m*-Brom-*o*-Toluidin vom Schmelzpunkte 156°,[2] schließlich durch Überführung in *m*-Brombenzoesäure (Schmelzpunkt 153°), was durch Austausch der Amidogruppe durch Wasserstoff und Oxydation des gebildeten *m*-Bromtoluols mittels Chromsäuregemisch bewerkstelligt wurde.

Monobrom-*o*-Oxaltoluid.

Neben dem im Vorhergehenden beschriebenen Körper entstand durch Anwendung eines Überschusses an Oxaltoluid ein bloß einfach bromiertes Produkt, das durch den Schmelzpunkt bei 186° seine Anwesenheit neben dem viel höher schmelzenden Dibromprodukte verriet. Die Analysen lieferten den Beweis für $C_{16}H_{15}O_2N_2Br$.

I. 0·1730 *g* Substanz gaben 0·3508 *g* Kohlensäure und 0·0715 *g* Wasser.
II. 0·4173 *g* Substanz gaben 0·2224 *g* Bromsilber.

In 100 Teilen:

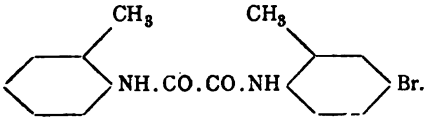
	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{15}O_2N_2Br$
C	55·30	55·30
H	4·59	4·37
Br.....	22·68	23·04

[1] Wroblewski, Annalen, *168*, 162.
[2] Wroblewski, l. c.

Diese Verbindung wurde durch ihre Löslichkeit in Alkohol von dem Dibromprodukte getrennt und kristallisiert aus demselben in haarfeinen, verfilzten Nadeln; in Benzol und Eisessig ist sie leicht löslich, in heißem Wasser nicht ganz unlöslich; gleich dem vorigen Produkte ist sie unzersetzt destillierbar. In überwiegender Menge wird sie gewonnen, wenn man zu der Oxaltoluidlösung die für seine Bildung berechnete Menge Brom gibt, wobei die Reaktion im Sinne der Gleichung

$$(CONHC_7H_7)_2 + 2Br = HBr + (CONH)_2 \begin{matrix} C_7H_6Br \\ C_7H_7 \end{matrix}$$

vor sich geht. Dieser Körper hat gemäß der wie oben ausgeführten Verseifung, die hier neben Oxalsäure und *m*-Brom-p-Toluidin auch noch Toluidin liefert, die Formel



Dixylylharnstoff aus Oxalxylid.

In gleicher Weise und ebenso befriedigender Ausbeute wirkt Quecksilberoxyd auf das Oxamid des 4-Amido-1,3-Xylols. Ich stellte mir dasselbe nach Mauthner und Suida[1] aus technischem Xylidin und Oxalsäurediäthylester dar und erhielt z. B. aus 0·53 *g* Oxalxylid und 0·39 *g* HgO 0·26 *g* Destillat, das nach zweimaligem Umkristallisieren aus Alkohol und sechsmaligem aus Eisessig durch den Schmelzpunkt als Dixylylharnstoff identifiziert werden konnte. Sowohl der nach dem Baeyer'schen[2] Verfahren bereitete, aus Alkohol und Eisessig umkristallisierte als auch der in obiger Weise gewonnene Harnstoff, als auch ein Gemisch der beiden, schmolz bei 260 bis 262°.

[1] Monatshefte für Chemie, *9*, 746.

[2] Genz, Ber., *3*, 227.

m-Ditolylharnstoff.

ab-Di-*m*-Tolylharnstoff ist bisher auf drei Arten dargestellt worden: Von Cosack[1]

1. durch Erhitzen von feuchtem *m*-Tolylurethan;

2. nach der Weith'schen Methode durch Erhitzen von *m*-Toluidin mit Monotolylharnstoff auf 150° bis 160°, ferner von Gattermann und Cantzler[2] aus *m*-Tolylcyanat und *m*-Toluidin.

Diesen Darstellungsweisen habe ich zwei weitere hinzugefügt und zwar neben der von der Oxamidverbindung ausgehenden auch die mittels gewöhnlichen Harnstoffes nach Baeyer, um durch Vergleichung der Produkte deren Identität untrüglich zu erweisen.

a) Aus *m*-Toluidin und Harnstoff.

Beim Zusammenbringen von 3 *g* *m*-Toluidin mit 1 *g* Harnstoff und Erhitzen mit Kühlröhre schmilzt der Harnstoff zunächst unter der Flüssigkeit und tritt bei fortgesetztem Kochen des Gemisches mit der Base unter lebhafter Ammoniakentwicklung in Wechselwirkung. Ist dieselbe beendet (nach zirka 5 Minuten), so erstarrt die Flüssigkeit rasch nach dem Entfernen der Wärmequelle in kurzen Nadeln, die in heißem Alkohol leicht löslich sind und sich bereits bei einmaligem Umkristallisieren in weißen, glänzenden Nadeln von großer Reinheit abscheiden. Schmelzpunkt 221°.

b) Aus *m*-Tolyloxamid.

Dasselbe erhält man durch Erhitzen von *m*-Toluidin und Oxalsäure auf die von Bladin[3] angegebene Weise als bei 131° schmelzende, in Alkohol sehr leicht lösliche Blätter. Mit 4 *g* davon und 3·4 *g* HgO führte ich die Destillation aus, wobei ich ein gelbliches Produkt auffing, das aus Alkohol und Eisessig gereinigt wurde. Dabei entstanden kurze, weiße Nadeln,

---

[1] Ber. *13*, 1090.

[2] Ber. *25*, 1089.

[3] Bulletin de la société chemique, *41*, 130.

während bei vorsichtigem, langsamem Kristallisierenlassen aus der verdünnten alkoholischen Lösung lange, durchscheinende Spieße, zu Drusen vereinigt, herauswuchsen. Der Schmelzpunkt wurde bei 221°[1] konstant gefunden; ebenso schmolz ein Gemisch dieses mit dem im Vorigen beschriebenen Körper bei 221°. Ausbeute 60%.

0·1873 *g* Substanz gaben 0·5133 *g* Kohlensäure und 0·1123 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_{16}ON_2$
C	74·74	74·94
H	6·71	6·73

o-Tolidinoxalat.

Dasselbe fällt beim Zusammenbringen einer alkoholischen Lösung von *o*-Tolidin (1 Molekül) mit in Alkohol gelöster Oxalsäure (1 Molekül) als unlösliches, weißes Kristallpulver heraus, während die etwaigen Verunreinigungen des Tolidins gelöst bleiben. Das Salz ist in kochendem Wasser löslich und kristallisiert aus demselben in flimmernden Blättchen. Wenn man seine kochende wässerige Lösung schwach alkalisch oder ammoniakalisch macht, so erhält man eine Fällung von schön weißkristallisiertem und besonders reinem Tolidin. Das Salz wurde durch Bestimmung der Oxalsäure analysiert, die aus der wässerigen, schwach essigsauren Lösung mittels Chlorcalcium in der Siedehitze als Calciumoxalat gefällt und als Calciumoxyd gewogen wurde.

0·9406 *g* Substanz gaben 0·1745 *g* Calciumoxyd, entsprechend 0·2804 *g* Oxalsäure.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_7H_8N)_2(COOH)_2$
Oxalsäure ...	29·82	29·80

[1] Die Schmelzpunktsangaben der vorhin genannten Autoren sind 203° respektive 217°.

In bemerkenswertem Gegensatze zu den Oxalaten des Benzidins[1] einerseits, des *o*-Toluidins[2] andrerseits, welche beim Erhitzen auf zirka 210°, beziehungsweise 140° unter Wasserabspaltung in das betreffende Oxamidderivat übergehen, gelingt das im vorliegenden Falle des oxalsauren Tolidins nicht, indem dasselbe bei zirka 215° unter Zerfall in die Zersetzungsprodukte der Oxalsäure und Tolidin schmilzt. Beim Erhitzen einer gewogenen Menge des Salzes erhielt ich als entweichende Gase CO, CO_2 und Wasserdampf, während gegen 70% — eine dem Tolidingehalte entsprechende Menge — als zähe Masse zurückblieb, die sich nach entsprechender Reinigung auch als Tolidin erwies.[3]

Oxalyl-*o*-Tolidin.

Um also, wie ich es beabsichtigte, zu der Oxamidverbindung zu gelangen, konnte ich nicht von dem oxalsauren Salz ausgehen. Infolgedessen versuchte ich mit Oxaldiäthylester das angestrebte Ziel zu erreichen, was auch gelang.

---

[1] Borodine, Zeitschr. f. Chemie u. Pharm. 1860, p. 641.

[2] Ladenburg, Ber. *10*, 1129.

[3] Ähnlich verhält sich beim Erhitzen das von mir in einem anderen Zusammenhange dargestellte saure Dimethylanilinoxalat, das zuerst Harries (Ber. *27*, 701, Fußnote) in Kürze beschrieb. Es ist in trockenem Zustande bei gewöhnlicher Temperatur geruchlos, riecht aber bei Gegenwart von Feuchtigkeit oder in Wasser, worin sehr leicht löslich, aufgelöst, infolge Hydrolyse deutlich nach Dimethylanilin. Der Körper schmilzt scharf und unzersetzt bei 144°. Beim weiteren Erhitzen zerfällt er vollständig in CO, CO_2, H_2O und Dimethylanilin. Die Analyse des Oxalates wurde analog der oben beschriebenen ausgeführt.

1·6826 *g* Substanz gaben 0·4461 *g* Calciumoxyd, entsprechend 0·7165 *g* Oxalsäure.

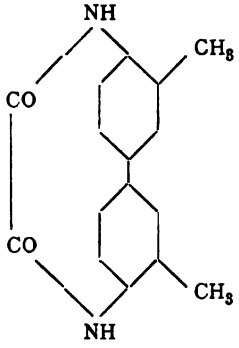
In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_8H_{11}N)(COOH)_2$
Oxalsäure ...	42·65	42·64

Gemäß der Reaktionsgleichung

$$(COOC_2H_5)_2 + (NH_2C_7H_6)_2 = 2C_2H_5OH + (CONHC_7H_6)_2$$

wurden 3 *g* Oxaläther und 3·8 *g* Tolidin zusammengebracht und mehrere Stunden am Rückflußkühler erhitzt; dabei löst sich die Base zunächst in dem Ester klar auf, um bei fortgesetztem Erhitzen sich mit der Oxalylgruppe zu kondensieren. Die flüssige Masse wird rasch in eine Porzellanschale gegossen, wo sie unter Abscheidung von mikroskopischen Kristallen allmählich zähe und nach mehrtägigem Stehenlassen im Exsikkator hart und spröde wird, so daß man sie mit dem Pistill zu einem gelblichen Pulver zerreiben kann. Dasselbe ist aus Alkohol, Aceton oder Eisessig in weißen, flockigen Aggregaten kristallisierbar; der Körper schmilzt ohne Zersetzung bei 335°, wobei die Bestimmung in der zugeschmolzenen Kapillare in einem Bade von gleichen Teilen Kali- und Natronsalpeter vorgenommen wurde. Die Analyse stimmte auf das erwartete *o*-Oxalyltolidin, dessen Konstitution



durch die Darstellung und die Verseifungsprodukte des Körpers gegeben ist.

0·1543 *g* der bei 100° C. getrockneten Substanz gaben 0·4106 *g* Kohlensäure und 0·0802 *g* Wasser.

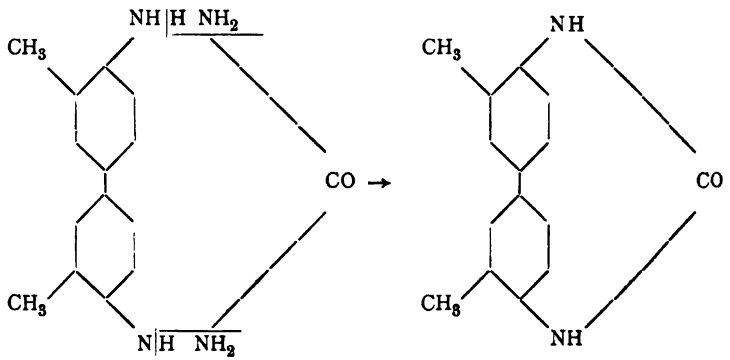
In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{14}O_2N_2$
C	72·57	72·12
H	5·77	5·31

Dasselbe wird nämlich beim Behandeln mit verdünntem Alkali auch in der Hitze nicht angegriffen, dagegen beim Kochen mit konzentriertem Alkali unter Wasseraufnahme wieder in Oxalsäure und Tolidin zurückgespalten, die beide nachgewiesen werden konnten. Außer den bereits genannten Lösungsmitteln wird es auch von konzentrierter Schwefelsäure in der Kälte gelöst und durch Wasserzusatz unverändert gefällt. Mit Kaliumbichromat zeigt es keine Farbenreaktion.

o-Tolidinharnstoff.

Anschließend an das Oxalyltolidin habe ich das Carbonyltolidin dargestellt und zwar, bevor ich die Überführung des Oxalyl- in das Carbonyltolidin versuchte, zunächst durch Kondensation von Tolidin mit Harnstoff unter Ammoniakaustritt.



Zu diesem Behufe werden 5 Teile reines Tolidin und ein Teil Harnstoff in alkoholischer Lösung zusammengebracht und der Alkohol verdampft, wobei bereits die letzten Anteile des Dampfes Ammoniak mit sich führen. Die nun trockenen Körper werden im Glyzerinbad weiter erhitzt und bei einer Badtemperatur von 125 bis 130° aufeinander einwirken gelassen. Die Reaktion geht unter reichlicher Gasentwicklung vor sich; schließlich bleibt eine weißliche Masse zurück, die nach zweimaligem Auskochen mit Alkohol als weißes Pulver in befriedigender Ausbeute erhalten wird.

0·2801 *g* der bei 100° C. getrockneten Substanz gaben 0·7727 *g* Kohlensäure und 0·1537 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_{14}ON_2$
C	75·24	75·60
H	6·10	5·94

Dieser Harnstoff bildet einen sehr beständigen Körper, dessen Schmelzpunkt sehr hoch liegt. Wurde die Bestimmung in zugeschmolzenem Kapillarröhrchen in geschmolzenem Kalinatronsalpeter als Bad bei raschem Anheizen[1] vorgenommen, so konnte ich 355 bis 358° (korrigiert 370 bis 373°) ablesen, bis zu welcher Temperatur der Körper keine Veränderung zeigte, um sich dann glatt zu verflüssigen. Er ist zum Teil unzersetzt sublimierbar unter Zurücklassung von kohligem Rückstande. Analog dem Carbonylbenzidin[2] widersteht er fast allen Lösungsmitteln, nur in sehr viel Eisessig ist er in der Siedehitze löslich und fällt beim Abkühlen in weißen Flocken aus. Leichter löslich wird er in demselben auf Zusatz von einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure und kann dann aus der erkaltenden Lösung in kleinen Nadeln kristallisiert erhalten werden. Auch in reiner Schwefelsäure löst er sich auf und fällt auf Wasserzusatz wieder aus. Mit Kaliumbichromat entsteht vorübergehend violette bis braune Färbung.

Carbonyl- aus Oxalyltolidin.

Auch hier gelang die Abspaltung einer CO-Gruppe mittels Quecksilberoxyd, doch mußte dieselbe in einer gegenüber den besprochenen Fällen etwas modifizierten Weise vorgenommen werden, weil die Einwirkung bei den viel höher schmelzenden und sublimierenden Diphenylderivaten auch erst bei erhöhter Temperatur als früher beschrieben stattfindet. Es wurde ein Gemisch von 2·6 *g* Oxalyltolidin und 2 *g* HgO in einer zirka 20 *cm*

[1] Bei langsamem Erhitzen tritt leicht Dunkelfärbung ein, wodurch die Beobachtung unmöglich wird.

[2] Michler und Zimmermann, Ber. *14*, 2178.

langen Röhre in dünner Schicht ausgebreitet und mit freier Flamme erhitzt, während durch die Röhre ein schwacher Kohlensäurestrom geleitet wurde. Die Hauptmenge des Destillates (gegen 1·2 *g*) setzt sich nicht weit von der Erhitzungsstelle am Ende der Röhre als bräunliche, harte, spröde Masse ab, während bis in den vorgelegten Alkohol fast nichts gelangte, sondern in demselben bloß während der Hauptreaktion lebhafte Gasblasenentwicklung (von der gebildeten Kohlensäure herrührend) wahrnehmbar wurde. Der Prozeß geht auch hier im Sinne der Gleichung vor sich

$$(CONHC_7H_6)_2 + HgO = CO(NHC_7H_6)_2 + CO_2 + Hg,$$

indem das auf anderem Wege von mir gewonnene Carbonyltolidin mit dem hier erhaltenen Körper in jeder Beziehung übereinstimmt. In Alkohol und Azeton (im Gegensatze zu der Oxalylverbindung) ganz unlöslich, wurde er zunächst durch Auflösen in erwärmter, konzentrierter Schwefelsäure, aus der er zum Teil in durchsichtigen, kleinen Prismen kristallisierte, und Herausfällen des in Lösung gebliebenen Hauptanteiles mit Eisessig und darauffolgendes Umkristallisieren aus Eisessig rein erhalten. Im Schmelzröhrchen zeigten beide Produkte als auch ihr Gemisch analoges Verhalten.

0·235 *g* Substanz gaben 0·6541 *g* Kohlensäure und 0·1204 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_{14}ON_2$
C	75·62	75·57
H	5·94	5·68

m-Dinitrocarbanilid aus *m*-Dinitrooxanilid.

Schließlich wandte ich mich dem Studium des Verhaltens eines Oxamidderivates mit negativierenden Substituenten am Kerne gegen die trockene Oxydation zu und zwar wurde das *m*-Dinitrooxanilid als Beispiel herausgegriffen. Dasselbe ist

bereits von L. Weiß[1] mittels Oxaläthers und *m*-Nitranilin dargestellt worden; ich fand, daß sich dasselbe bequemer durch Zusammenerhitzen von Oxalsäure und *m*-Nitranilin auf zirka 150° darstellen läßt. Das neutrale *m*-Nitranilinoxalat, das man zunächst beim Zusammenbringen der genannten Komponenten in berechneter Menge erhält, stellt ein in heißem Wasser leicht lösliches Salz dar, das beim raschen Abkühlen der Lösung in kleinen, fast weißen Nadeln, doch bei langsamem Kristallisierenlassen in gelbdurchscheinenden, langen und feinen Gebilden sich abscheidet. Es schmilzt bei 119° unter Zersetzung. Bei längerem Erhitzen auf 150° bildet sich das Amid, das durch Auskochen mit Alkohol, in dem es fast unlöslich ist, und Umkristallisieren aus Nitrobenzol gereinigt, ein weißes Kristallpulver mit den von L. Weiß a. a. O. beschriebenen Eigenschaften darstellt.

Den zugehörigen Harnstoff konnte ich im vorliegenden Falle nicht durch Destillation aus dem reinen Oxamidderivate gewinnen, da dabei vollständige Zersetzung eintrat. Dagegen gelang die Reaktion mit dem Rohprodukte der Einwirkung von *m*-Nitranilin auf Oxalsäure, weil dieses, wahrscheinlich infolge anwesender, den Schmelzpunkt herabdrückender Fremdkörper, ein Arbeiten bei niedrigerer Temperatur gestattet.

In einer Eprouvette erhitzte ich über freier Flamme 2·7 *g* *m*-Nitranilin mit 1·3 *g* kristallisierter Oxalsäure, bis die Gasentwicklung größtenteils beendet war, fügte zu der noch geschmolzenen Masse 2·2 *g* HgO in drei Portionen hinzu und erwärmte vorsichtig weiter, bis auch hier die Gasblasenbildung, die die ganze Masse aufblähte, aufhörte. Es blieb eine dunkelgraue, rasch erhärtende Masse zurück, die ich mit wenig Alkohol auskochte und filtrierte; es resultierte daraus ein hellgrauer Rückstand, bestehend aus organischen Zersetzungsprodukten und Quecksilber in feinst verteiltem Zustande, während die gelbe alkoholische Lösung den gesuchten Harnstoff enthält; er scheidet sich beim freiwilligen Verdunstenlassen der Lösung in hellgelben Kristallflocken aus, die durch

[1] N. Handw. *4*, 956.

Auflösen in wenig Alkohol und Fällen mit Wasser rein erhalten werden können und beim Absaugen ein gelbes Pulver in zirka 65prozentiger Ausbeute darstellen, dessen Schmelzpunkt bei 233° konstant und übereinstimmend mit dem von Losanitsch[1] angegebenen gefunden wurde. Auch in den übrigen Eigenschaften stimmt der Körper mit dem von Brückner[2] beschriebenen *m*-Dinitrocarbanilid überein, der denselben durch Entschwefeln mittels PbO aus $CS(NHC_6H_4(m)NO_2)_2$ erhielt.

0·2727 *g* Substanz gaben 0·5167 *g* Kohlensäure und 0·0862 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{13}H_{10}O_5N_4$
C	51·66	51·59
H	3·54	3·34

Bei diesen Versuchen wurde ich von dem Vorstande des I. chemischen Universitätslaboratoriums zu Wien, Herrn Professor Wegscheider, durch freundliche Unterweisung und Ratschläge wesentlich gefördert.

Ich bitte ihn, an dieser Stelle den Ausdruck meines tiefgefühlten Dankes entgegenzunehmen.

---

[1] Ber. *16*, 50. Vergl. die Angaben von Curtius (J. pr. Ch. N. F. *52*, 213) und Struve und Radenhausen (J. pr. Ch. N. F. *52*, 229).

[2] Ber. *7*, 1236.

Über die Konstitution der Phtalonmethylestersäure

von

Artur Glogau.

(Vorgelegt in der Sitzung am 18. Februar 1904.)

Bei der Veresterung der Phtalonsäure[1] wurde nur eine Estersäure vom Schmelzpunkte 79 bis 81° gewonnen. Es war die Entscheidung zwischen folgenden zwei Formeln zu treffen:

$$C_6H_4\begin{matrix}COOHC_8C\\COOH\end{matrix} \qquad C_6H_4\begin{matrix}COCOOH\\COOCH_3\end{matrix}$$

I II

Da die Estersäure u. a. bei der Einwirkung von Methylalkohol auf Phtalonsäure erhalten worden war, war im Hinblicke auf die Versuche Menschutkins über die Veresterungsgeschwindigkeit die Formel I wahrscheinlicher. Um sie noch weiter zu stützen, wurde versucht, die Estersäure in Phtalonaminsäure überzuführen und letztere mit Kaliumhypobromit nach Hofmann abzubauen.

A. Einwirkung von Ammoniak auf Phtalonestersäure.

Durch konzentriertes alkoholisches Ammoniak wurde die Estersäure in der Kälte vollständig verseift, ohne daß die Bildung einer Aminsäure beobachtet werden konnte.

Etwas bessere Ergebnisse lieferte wässeriges Ammoniak, ıtsprechend den Beobachtungen von Bonz.[2] Zwar wurde

---

[1] Wegscheider und Glogau, Monatshefte für Chemie, *24*, 921 (1903).

[2] Zeitschrift für physik. Chemie, *2*, 900 (1888).

auch hier der größere Teil der Estersäure in Phtalonsäure umgewandelt, aber es gelang doch, stickstoffhaltige Abkömmlinge zu gewinnen.

Als 9·5 *g* Phtalonestersäure mit 25 *cm*³ eines bei −3° gesättigten Ammoniakwassers im zugeschmolzenen Rohre durch 8 Tage stehen gelassen wurden, schied sich vom zweiten Tage an ein Körper aus, der bei 183 bis 186° schmolz, in Wasser schwer löslich war und sich daraus umkrystallisieren ließ. Aus heißem Wasser krystallisierte er in feinen farblosen Nadeln vom konstanten Schmelzpunkt 191 bis 193°. Beim Trocknen im Vakuum verlor er nicht an Gewicht; beim Verreiben mit Kalziumhydroxyd war kein Ammoniakgeruch wahrnehmbar; der Körper war also kein Ammonsalz. Die Analyse stimmte auf die Formel einer Imidophtalonaminsäure $C_9H_8O_3N_2$.

0·1101 *g* Substanz gaben 0·2266 *g* CO_2 und 0·0426 *g* H_2O. 0·2019 *g* Substanz gaben bei 16° C. und einem Drucke von 741 *mm* Hg 25·6 *cm*³ Stickstoff.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_8O_3N_2$
C	56·13	56·20
H	4·33	4·20
N	14·60	14·62

Es muß daher das Ammoniak auch auf den Karbonylsauerstoff gewirkt haben, ebenso, wie dies Graebe und Trümpy[1] beim Abdampfen von Phtalonsäure mit Ammoniak beobachtet haben.

Das Filtrat von diesem Körper wurde mit einer konzentrierten Quecksilberchloridlösung versetzt, wobei sich ein weißes Quecksilbersalz ausschied. Dieses wurde in Wasser suspendiert und mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Das Filtrat vom Quecksilbersulfid wurde eingedampft. Der Rückstand erwies sich durch Auftreten eines starken Ammoniakgeruches beim Verreiben mit Kalziumhydroxyd als stark chlorammonhältig. Durch

[1] Berichte der Deutschen chem. Ges., *31*, 372 (1898).

wiederholtes Auskochen mit absolutem Alkohol wurden noch 0·2*g* des bei 191 bis 193° schmelzenden Körpers erhalten (im ganzen 2·5*g*).

Aus dem Filtrat vom Quecksilbersalz wurde mit Schwefelwasserstoff das überschüssige Quecksilber entfernt und nach dem Ansäuern der Lauge diese ausgeäthert. Der Äther gab 4·5*g* Phtalonsäure als Rückstand.

Bei einem anderen Versuch wurde ein mit 10*g* Phtalonestersäure und konzentriertem wässerigem Ammoniak beschickter verstoppelter Kolben bei erheblich tieferer Temperatur stehen gelassen. Hier begann die Krystallisation erst nach ungefähr einer Woche. Nach 14 Tagen wurde abfiltriert. Die Krystallisation (0·33*g*) zeigte von 190° an Bräunung, über 200° lebhafte Zersetzung und schmolz bei 218 bis 223°. Sie war in ammoniakhaltigem Wasser schwer löslich. Die Analyse ließ auf die Anwesenheit dreier Stickstoffatome im Molekül schließen.

0·2030*g* im Vakuum getrockneter Substanz gaben bei 185° C. und einem Drucke von 756·4 *mm* Hg 34·7 cm^3 Stickstoff.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_{11}O_3N_3$
N	19·92	20·15

Daß der Körper ein Ammonsalz ist, wurde dadurch sehr wahrscheinlich, daß beim Verreiben mit Calciumhydroxyd ein deutlicher Ammoniakgeruch wahrnehmbar wurde. Beim Behandeln mit verdünnter Salzsäure sank der Schmelzpunkt bis unter 200°. Der Körper war wohl das Ammonsalz der Imidophtalonaminsäure. Letzterer konnte eine der beiden folgenden Formeln zukommen:

C_6H_4 $\begin{matrix} CNHCOONH_2 \\ COOH \end{matrix}$ (I) $\qquad$ C_6H_4 $\begin{matrix} CNHCOOH \\ CONH_2 \end{matrix}$ (II)

3. Einwirkung von Kaliumhypobromit auf den Körper $C_9H_8O_3N_2$.

1·5*g* der als Imidophtalonaminsäure angesprochenen Substanz vom Schmelzpunkte 191 bis 193° wurden in einer

Lösung von 1 *g* Ätzkali in 20 *cm*³ Wasser gelöst und eine Lösung von 2 *g* Brom und 2·5 *g* Ätzkali in 40 *cm*³ Wasser allmählich zufließen gelassen, wobei lebhafte Gasentwicklung bemerkbar wurde. Nach zweistündigem Stehen in der Kälte wurde noch eine Stunde am Wasserbad erwärmt und nach dem Erkalten angesäuert, wobei kein Brom in Freiheit gesetzt wurde. Hierauf wurde ausgeäthert. Der Äther ergab 1·1 *g* Phtalsäure als Rückstand, die als solche durch einen Verreibungsschmelzpunkt und durch Überführung ins Anhydrid mittels Azetylchlorid identifiziert wurde.

Die Phtalsäure war wahrscheinlich aus dem oben erwähnten Körper der Konstitutionsformel I entstanden, wobei zunächst intermediär ein Phtalamidin $C_6H_4\begin{matrix}CNHNH_2\\COOH\end{matrix}$ entstehen konnte, das aber durch die überschüssige Kalilauge verseift wurde

Die Formel $C_6H_4\begin{matrix}CO\,COO\,CH_3\\COOH\end{matrix}$ erscheint daher für die Phtalonestersäure als die wahrscheinlichere.

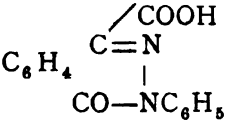
Immerhin aber wäre es nicht ganz ausgeschlossen, daß der Körper vom Schmelzpunkte 191 bis 193° die Konstitutionsformel II repräsentiert und daß durch die Kalilauge die Amidgruppe verseift, durch die oxydierende Wirkung des Hypobromits die Seitenkette —C(NH)—COOH zum Carboxyl oxydiert wurde, wodurch auch Phtalsäure entstehen mußte. Bedenklich wäre nur die Annahme der Verseifung der $CONH_2$-Gruppe. Die Oxydation der Gruppe —(NH)COOH durch alkalisches Hypobromit kann jedenfalls angenommen werden, da, wie folgender Versuch zeigt, Phtalonsäure bei Behandlung mit alkalischer Hypobromitlösung ziemlich glatt in Phtalsäure übergeht.

4 *g* Phtalonsäure wurden in 40 *cm*³ Wasser gelöst, 3 *g* Ätzkali zugefügt und dann eine Lösung von 3 *g* Brom und 6 *g* Ätzkali in 60 *cm*³ Wasser langsam zufließen gelassen. Nach zweistündigem Stehen in der Kälte wurde noch am Wasserbad erwärmt und nach dem Erkalten mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Das in Freiheit gesetzte Brom wurde durch einen Luftstrom vertrieben. Aus der Lösung schieden sich beim Stehen 2·8 *g* Phtalsäure krystallinisch ab.

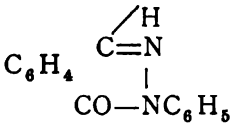
C. Einwirkung von Phenylhydrazin auf Phtalonestersäure.

Da der im Obigen angeführte Konstitutionsbeweis keine ganz unzweideutigen Resultate lieferte, wurde es versucht, die Konstitution der gefundenen Phtalonestersäure auf anderem Wege klarzustellen.

Nach Arbeiten von Henriques[1] und Schöpff[2] gibt die Phtalonsäure bei der Einwirkung von Phenylhydrazin unter Wasserabspaltung eine Phenylphtalazonkarbonsäure



deren Methylester von Henriques durch Erhitzen des Phtalazons mit Jodmethyl dargestellt wurde. Seine Konstitution ist eindeutig festgestellt, da das freie Phtalazon beim Erhitzen Kohlendioxyd abspaltet und in das Phtalazon der Phtalaldehydsäure



übergeht. Es kann daher nur das ursprünglich an die Carbonylgruppe gebundene Carboxyl intakt geblieben und esterifizierbar sein.

Es wurde nun versucht, durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf die Phtalonestersäure den von Henriques dargestellten Ester (Schmelzpunkt 114°) zu erhalten.

5 *g* Phtalonestersäure wurden in Methylalkohol gelöst, die berechnete Menge Phenylhydrazin (1 Molekül) zugefügt und $1^1/_2$ Stunden am aufsteigenden Kühler erhitzt. Hierauf wurde Wasser bis zur dauernden Trübung zugesetzt, worauf sich ein rotgefärbtes Öl abschied, von welchem abgegossen wurde. Aus der Lauge schieden sich beim Verdunsten geringe Mengen eines

[1] Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft, *21*, 1610 (1888).

[2] Berichte der deutschen chem. Gesellschaft, *26*, 1124 (1893).

gelb gefärbten Körpers ab, der bei 213 bis 215° unter Zersetzung schmolz und vielleicht durch Verseifung entstandene Phtalazonkarbonsäure war.

Das ausgeschiedene Öl wurde nach mehrtägigem Stehen fest und schmolz bei 108 bis 109°. Nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol schmolz der Körper konstant bei 114°. Beim Verreiben mit dem von Henriques dargestellten Ester, den ich in sehr guter Ausbeute durch 20stündige Einwirkung von Jodmethyl in der Kälte auf das Silbersalz des Phtalazons erhielt, änderte sich der Schmelzpunkt nicht, so daß die beiden Körper als identisch anzusehen sind. Von dem Ester erhielt ich 2·8 *g*.

Die Konstitution der Phtalonestersäure erscheint daher als entsprechend der Formel $C_6H_4\begin{matrix}CO\,COO\,CH_3\\COOH\end{matrix}$ sichergestellt. Aus der Formel der Estersäure folgt für die Imidophtalonaminsäure die Formel I.

Die hier mitgeteilten Versuche wurden teils im I. chemischen Universitätslaboratorium in Wien, teils im chemischen Laboratorium der deutschen Universität in Prag ausgeführt.

Über den mikrochemischen Zuckernachweis durch essigsaures Phenylhydrazin

von

Em. Senft.

Aus dem pflanzenphysiologischen Institute der k. k. Universität in Wien.

(Mit 2 Tafeln.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Februar 1904.)

Einleitung.

Der Nachweis des Zuckers in dem Gewebe der Pflanzen ist sowohl in anatomischer als auch physiologischer Beziehung häufig von großer Wichtigkeit. Es werden ja auch zahlreiche Methoden für diese Zwecke in Anwendung gebracht.

Der von Emil Fischer[1] in die Chemie eingeführte Zuckernachweis mittels essigsaurem Phenylhydrazin erschien mir zum mikrochemischen Zuckernachweise viel sicherer als die bis jetzt gebrauchten Reaktionen und ich habe bereits früher nach einer Reihe von einschlägigen Versuchen meine zu diesem Zwecke modifizierte Methode kurz mitgeteilt.[2]

Nun will ich im nachstehenden diese Methode eingehender besprechen und ihre Anwendbarkeit bei mikrochemischen Arbeiten darlegen.

Vorerst erscheint es zweckmäßig, eine kurze Kritik der bisherigen Methoden des mikrochemischen Zuckernachweises zu geben.

---

[1] Fischer Em., Synthesen in der Zuckergruppe. Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft, 1890, Bd. 23, p. 2114 und Fortsetzungen.

[2] Senft Em., Zum mikrochemischen Nachweise des Zuckers. Pharm. Post, Wien 1902, Nr. 29.

I. Die bis jetzt zum mikrochemischen Nachweise des Zuckers gebrauchten Methoden.

Die Eigenschaft der Glykosen (Monosaccharide-Hexosen), aus alkalischen Kupferlösungen unter erfolgter Reduktion das rote Kupferoxydul abzuscheiden, wurde zum mikrochemischen Nachweise des Zuckers zuerst gebraucht.

Zu diesem Zwecke wurde die Kupfersulfatmethode vielfach modifiziert, so von Sachs,[1] Flückiger,[2] Schimper,[3] A. Fischer,[4] A. Mayer,[5] Czapek,[6] Hofmeister[7] und anderen.

Die Reaktion gab sich kund in der Ausscheidung eines amorphen Niederschlages von Kupferoxydul. Unter günstigen Verhältnissen konnte das letztere auch krystallinisch gewonnen werden (Taf. I, Fig. 1).

Alle Modifikationen der ursprünglich Sachs'schen[8] Methode haben ihre Vorteile, sie sind jedoch alle mit dem unliebsamen Fehler behaftet, daß durch die alkalische Kupferlösung in der Siedehitze ja mitunter ohne vorheriges Erwärmen auch andere Stoffe Glykose abspalten oder überhaupt reduzierend wirken und so häufig das Vorhandensein von Zucker vortäuschen können (Glykoside, manche Farbstoffe, Phloroglucin, Amylodextrin und andere).

Weiter ist auch als ein sehr unliebsamer Umstand die Unhaltbarkeit des Reagens zu berücksichtigen.

---

[1] Sachs, Mikrochemische Reaktionsmethoden. Münch. akad. Sitzungsberichte, 1859, Flora 1862, p. 289.

[2] Flückiger, Pharmakognosie.

[3] Schimper, Anleitung zur mikroskopischen Untersuchung der vegetabilischen Nahrungs- und Genußmittel. Jena 1900.

[4] Fischer A., Beiträge zur Physiologie der Holzgewächse. Pringsheim's Jahrbücher, Bd. XXII, p. 73.

[5] Mayer A., Mikrochemische Reaktion zum Nachweise der reduzierenden Zuckerarten. Ber. der Deutschen botan. Gesellschaft, 1885, p. 332.

[6] Czapek, Über die Leitungswege der organ. Baustoffe im Pflanzenkörper. Diese Sitzungsberichte, Bd. CVI, Abt. I, März 1897, S. 14 des Separatabdruckes.

[7] Hofmeister in Pringsheim's Jahrbücher für wissensch. Botanik, Bd. 31 v. 1897, p. 688.

[8] Sachs l. c.

Diese Nachteile wurden bald erkannt und man versuchte es, dieselben durch verschiedene Modifikationen der ursprünglichen Methode möglichst zu verringern. Es ist dies jedoch nie vollkommen gelungen. Vor allem wird von verschiedenen Körpern glykosidischer Natur durch die bei der Reaktion einerseits angewendete Hitze bei Vorhandensein von Wasser und starkem Alkali, anderseits durch Enzyme die Glykose abgespalten.

G. Kraus[1] hat für den mikrochemischen Zuckernachweis zum Unterschiede des indirekten Nachweises eine direkte, von ihm als morphologische Reaktion bezeichnete Methode angewendet. Dieselbe beruht darauf, daß durch Einwirkung von Glyzerin oder Alkohol die Zuckerausscheidung in Tröpfchenform erfolgt. Diese Methode besitzt ebenfalls ihre Nachteile, welche darin bestehen, daß die Zuckerarten aus unreinen Lösungen erst bei Vorhandensein von größeren Mengen auf diese Art zu isolieren sind; anderseits werden durch Glyzerin oder Alkohol viele andere Körper in Tröpfchenform ausgeschieden.

Molisch[2] empfiehlt zum mikrochemischen Zuckernachweise α-Naphtol und Schwefelsäure, respektive Thymol und Schwefelsäure.

Diese prompt auftretende Reaktion hat nur den Nachteil, daß unter Einwirkung von Schwefelsäure von verschiedenen Stoffen (Glykosiden, Zellulose, Stärke und anderen) Glykose gebildet, beziehungsweise abgespalten wird, ferner daß auch andere Stoffe, namentlich manche Zersetzungsprodukte des Zuckers,[3] diese Reaktion liefern.

II. Das Prinzip der modifizierten Fischer'schen Phenylhydrazinmethode.

Die als Monosaccharide bezeichneten Zuckerarten, welche Aldehyd- oder Ketongruppen enthalten, besitzen bekanntlich ie Fähigkeit, sich entsprechend den Aldehyden und Ketonen

[1] G. Kraus, Botanische Zeitung, 1876, p. 604.

[2] Molisch, Zwei neue Zuckerreaktionen. Diese Sitzungsberichte, math.-aturw. Kl., Bd. 97, Abt. I, p. 264.

[3] Hoppendeyler, Furfurol.

mit Phenylhydrazin zu verbinden. Bei gewöhnlicher Temperatur verbinden sie sich mit einem Molekül Phenylhydrazin zu farblosen, meist in Wasser leicht löslichen Hydrazonen.

$$C_6H_{12}O_6 + N_2H_3 . C_6H_5 = H_2O + C_6H_{12}O_5 + N_2H . C_6H_5.$$

Bei Erwärmen mit essigsaurem Phenylhydrazin im Überschusse verbinden sich die Monosaccharide, ebenso Milchzucker, Isomaltose und Maltose mit 2 Molekülen Phenylhydrazin zu gelben, in Wasser fast unlöslichen Verbindungen, den Osazonen.

$$C_6H_{12}O_6 + 2\,N_2H_3 . C_6H_5 = 2\,H_2O + H_2 + C_6H_{10}O_4(N_2H . C_6H_5)_2.$$

Traubenzucker, Fruchtzucker und Mannose bilden die Osazone direkt, während der Rohrzucker zuerst in die beiden ersteren gespalten werden muß, um das Osazon bilden zu können.

Wie ich in der Einleitung bemerkt habe, hielt ich diese Methode für den mikrochemischen Nachweis geeignet; sie mußte jedoch zu diesem Zwecke eine Modifikation erfahren.

Die Verwendung des Reagens in wässeriger Auflösung, wie sie zum Nachweise des Zuckers diente, konnte aus folgenden Gründen nicht benützt werden:

1. Das Behandeln der Schnitte in größerer Menge dieser Lösung würde dadurch nachteilig werden, daß die Zuckerarten, die in Wasser löslich sind, noch vor der Einwirkung des Reagens aus dem Schnitte herausgelaugt würden und daß es zur Bildung des Osazons außerhalb des Präparates kommen möchte.

2. Die minimale Menge der zuzusetzenden Flüssigkeit, welche nötig wäre, um den Raum zwischen Deckglas und Objektträger auszufüllen und das Präparat zu bedecken, möchte bei Erwärmen am Wasserbade schnell verdunsten.

Durch den eventuellen vorsichtigen Ersatz der verdampfenden Flüssigkeit durch eine neue Menge hätte man nie eine konstante, zur Durchführung der Reaktion notwendige Konzentration erlangt.

3. Es war schließlich auch wünschenswert, bei der Anwendung der Reaktion eine Flüssigkeit zu gebrauchen, in

welcher die Zuckerarten nur schwer löslich sind und welche zugleich, um das Übertragen zu ersparen und die damit meist verbundene Schädigung der Objekte zu verhindern, eventuell zugleich als Einschlußflüssigkeit dienen könnte.

Als eine solche Flüssigkeit hat sich das Glyzerin bewährt; es besitzt nicht die Nachteile der wässerigen Auflösung und ist auch erfreulicherweise imstande, beide Komponenten des Reagens, wie das salzsaure Phenylhydrazin, so auch das essigsaure Natrium aufzulösen. Dagegen bleiben die gebildeten Osazone vollkommen intakt. Durch Versuche gelangte ich zu dem Schlusse, daß die Lösungen der Reagentien in Glyzerin im Verhältnisse 1:10 am zweckmäßigsten sind. Beide Komponenten des Reagens sind, wie bereits erwähnt wurde, in Glyzerin leicht löslich. Insbesondere, wenn beide Salze früher pulverisiert waren, geht die Auflösung, welche eventuell durch Erwärmen am Wasserbade beschleunigt werden kann, sehr schnell vor sich. Die Lösungen werden in getrennten Stiftfläschchen aufbewahrt und das Reagens erst im Bedarfsfalle zusammengemischt. Manchmal geschieht es, daß in der Auflösung von Phenylhydrazin nach längerer Zeit eine spärliche Abscheidung von Phenylhydrazinkriställchen zustande kommt; dadurch wird jedoch das Reagens und auch der Erfolg der Reaktion nicht im geringsten beeinträchtigt. Die Phenylhydrazinlösung dunkelt, dem Lichte ausgesetzt, etwas nach und wird gelb bis bräunlich. Durch das Aufbewahren derselben in blauen Fläschchen wird diese Eigenschaft, welche, nebenbei bemerkt, keinen Einfluß auf die Reaktion ausübt, verhindert.[1]

Zur Ausführung der Reaktion benütze ich noch immer Lösungen, welche ich mir vor drei Jahren hergestellt habe. Es ist demnach das Reagens von ausgezeichneter Haltbarkeit.

Zur Reaktion werden natürlich der leichten Löslichkeit des Zuckers wegen keine früher in Wasser aufgeweichten Schnitte benützt, sondern entweder frisches Material, Glyzerin- oder Alkoholmaterial und bei den getrockneten Objekten (Drogen und anderen) Schnitte des unaufgeweichten Objektes.

[1] Die Firma Merck in Darmstadt hat mein Reagens in ihr Reagentienverzeichnis hineingenommen und es kann dasselbe von dieser Firma in tadelloser Qualität fertig bezogen werden.

Das als Lösungsmittel für beide Komponenten des Reagens gebrauchte Glyzerin vereinigt in den früher erwähnten Vorzügen noch eine bis zu gewissem Grade quellende und aufhellende Eigenschaft, so daß auch dickere Schnitte recht brauchbare Bilder liefern.

Zur Ausführung der Reaktion werden auf dem Objektträger je ein Tropfen der Phenylhydrazin- und Natriumacetatlösung mit einer Präpariernadel innig vermischt und der Schnitt des fraglichen Objektes hineingelegt. Das mit dem Deckgläschen bedeckte Präparat legen wir beiseite, um es nach einigen Stunden und den zweiten Tag zu untersuchen.

Das zweite, ebenso hergestellte Präparat wird am siedenden Wasserbade eine halbe Stunde erwärmt und auskühlen gelassen. Bei zuckerhaltigen Schnitten gibt sich schon während des Erwärmens am Wasserbade die Reaktion durch eine intensive Gelbfärbung der Schnitte selbst, sowie auch der dieselben umgebenden Flüssigkeit kund. Gewöhnlich schon beim Abkühlen des Präparates kann man unter dem Mikroskope sehr schöne Garben oder Büschel des Osazons wahrnehmen, welche teils im Gewebe selbst, teils außerhalb des Schnittes und da besonders am Rande des Deckgläschens sich abgeschieden haben.

Das Erwärmen der Schnitte am Wasserbade dient in den meisten Fällen bloß zur Beschleunigung der Reaktion, denn man kann in gewissen Fällen, auf welche ich später eingehen will, ohne vorheriges Erwärmen — und diesen Umstand erwähne ich als besonders wichtig — zu gleichen Resultaten gelangen, nur mit dem Unterschiede, daß bei Erwärmen die Ausbildung der Osazonkristalle sehr schön und rasch in den oben angegebenen Formen erfolgt, bei der in der Kälte vor sich gegangenen Reaktion kommt es bloß zur Bildung kleiner Büschel, meist aber zur Bildung von Sphärokristallen, welche im polarisierten Lichte deutlich doppelbrechend erscheinen.

Dadurch, daß die Reaktion auch in der Kälte erfolgt und der Zucker durch den energischen Eingriff der Wärme aus dem Gewebe nicht heraustritt, werden wir in die Lage versetzt, das Reagens lokal einwirken lassen zu können.

Je nachdem, ob wir bloß den Zucker im Gewebe nachweisen oder ob wir die Lokalisation desselben studieren wollen, werden wir uns bald der ersteren, bald der letzteren Methode bedienen, am besten, wenn wir stets beide gegenseitig zur Kontrolle ziehen.

Die Menge des Zuckers steht mit der Ausscheidung des Osazons sowie auch der Form und Größe seiner Kristalle im direkten Zusammenhang.

Ebenfalls spielt der Wassergehalt des Objektes eine große Rolle. Je wasserreicher das Gewebe des untersuchten Objektes ist, desto schönere Osazonkristalle kommen zur Ausscheidung.

Auf die einzelnen Formen der Osazone, welche bei der Reaktion zutage treten, werde ich bei der Ausführung einiger Versuche näher eingehen.

Das einzige, was sich gegen diese Methode einwenden ließe, ist das, daß durch die wasserentziehende Eigenschaft des Glyzerins die Zellen zarter Gewebe kollabieren können.

Dieser Nachteil kommt aber kaum in Betracht, denn es handelt sich uns nicht darum, das Gewebe, sondern die Inhaltstoffe zu studieren.

Ein gleichzeitig hergestelltes Wasserpräparat wird das gewünschte Bild ergänzen.

Die das Bild störenden Luftbläschen können erst nach erfolgter Reaktion, wo kein Austritt des Zuckers in das benachbarte Gewebe mehr zu befürchten ist, mittels der Luftpumpe beseitigt werden. Schnitte, welche durch eine übermäßige Ausscheidung mit Osazon bedeckt sind, können von den anhaftenden Kriställchen durch Abspritzen mit Wasser brauchbar gemacht werden, da auf diese Weise nur mehr die im Gewebe selbst gebildeten Kristalle übrigbleiben.

Auch das längere Abschwemmen der Schnitte im Wasser ist für das gebildete Osazon, welches fast vollkommen wasserunlöslich ist, von keinem Nachteil.

Handelt es sich darum, das Osazon aus dem Gewebe zu ntfernen, so kann dieses mit siedendem Alkohol geschehen; es ind indes die Osazone bei längerer Einwirkung auch in kaltem lkohol löslich.

Die Löslichkeit der Osazone in Alkohol kann auch dazu dienen, um in solchen Fällen, wo das Osazon in weniger charakteristischen Kristallen oder in amorphen Schollen sich abscheidet, dieses durch Umkristallisieren aus heißem Alkohol rein zu gewinnen.

Aus alkoholischen Lösungen kristallisieren dann die Osazone bei spontaner Verdunstung des Alkohols meist in schönen kleinen Büscheln aus. Das Umkristallisieren kann in fraglichen Fällen auf einem hohl geschliffenen Objektträger oder einem Uhrgläschen vorgenommen werden.

Eine für uns sehr wichtige Eigenschaft der Osazone ist ihre große Resistenz gegen Kalilauge. In Präparaten, auf welche ich lange Zeit selbst 30% Kalilauge einwirken ließ, zeigte das Osazon keine Veränderung. Diese Eigenschaft kann vorteilhaft zum nachträglichen Aufhellen der Präparate benützt werden. Die Neutralisation der mit Kalilauge aufgehellten Schnitte mittels Essigsäure wird anstandslos vertragen.

Zum eventuellen Nachfärben der Objekte dürfen nur wässerige oder Glyzerin-, nie aber alkoholische Lösungen benützt werden. Auch gegen Chloral zeigen sich die Osazone, wenn auch nicht in dem Maße wie gegen Kalilauge, resistent.

Auf alle Fälle übt auf dieselben die zum Aufhellen der Präparate gebräuchliche 60prozentige Chlorallösung nach einer nicht zu langen Einwirkung keinen schädigenden Einfluß aus.

Als Einschlußmittel für die Präparate nimmt man entweder Glyzerin oder Glyzeringelatine; Kanadabalsameinschluß ist wegen der den Osazon schädigenden Vorbehandlung mit Alkohol unbrauchbar.

Bevor ich die vorgeführte Methode auf den Nachweis des Zuckers in Zellen und Geweben anwendete, prüfte ich zuerst unter dem Mikroskope die Einwirkung der Reagentien auf gelösten oder in Körnchenform benützten Zucker.

Zu diesem Zwecke habe ich teils mit wässerigen Zuckerlösungen 1 : 1, teils mit gleich schweren Zuckerkörnchen die Reaktion ausgeführt.

Je ein Tropfen der Zuckerlösung oder das Zuckerkörnchen wurden mit dem Reagens vermengt und von jeder Art zwei Präparate hergestellt.

Um gleiche Bedingungen bei allen Proben einzuhalten, habe ich auch die beiden Reagenskomponenten mit einer kleinen Meßpipette abgemessen.

Das eine Präparat bewahrte ich ohne es zu erwärmen auf, das zweite erhitzte ich am kochenden Wasserbade und beobachtete von Zeit zu Zeit die eingetretene Veränderung.

Zur besseren Übersicht gebe ich die Resultate der Untersuchung in Tabellenform wieder:

1. Präparate kalt behandelt.

<table>
<tr><th colspan="3"></th><th>Nach 24 Stunden</th><th>Dritter Tag</th><th>Vierter Tag</th><th>Fünfter Tag</th></tr>
<tr><td>Dextrose-körnchen</td><td rowspan="3">Die Körnchen, welche meist kantig waren und bei Saccharose fast glatte Bruchstellen zeigten, werden allmählich abgerundet und korrodiert. Die der Lävulose werden schnell aufgelöst, die anderen erst in einigen Stunden.</td><td rowspan="3">Das Präparat färbt sich schnell gelb, schon in einigen Stunden erfolgt eine sehr reichliche Abscheidung von kleinen Sphäriten.</td><td>Zitronen-gelbe Färbung</td><td>Zitronen-gelbe Färbung</td><td>Spärliche Abscheidung von kleinen Sphäriten</td><td>Reichliche Abscheidung von kleinen Sphäriten</td></tr>
<tr><td>Lävulose-körnchen</td><td colspan="4">Die Kristallbildung nimmt immer zu.</td></tr>
<tr><td>Saccharose-körnchen</td><td colspan="4">Zitronengelbe Färbung, auch nach einigen Tagen erfolgt keine Osazonbildung.</td></tr>
<tr><td>Dextrose-lösung</td><td>—</td><td rowspan="3">Das Gemisch färbt sich schnell zitronengelb und schon in einigen Stunden erfolgt eine massenhafte Abscheidung von Büscheln und Sphäriten.</td><td>Zitronen-gelbe Färbung</td><td>Spärliche Abscheidung von kleinen Sphäriten</td><td colspan="2">Die Krystall-abscheidung nimmt immer zu.</td></tr>
<tr><td>Lävulose-lösung</td><td>—</td><td colspan="4">Die Kristallabscheidung nimmt immer zu.</td></tr>
<tr><td>Saccharose-lösung</td><td>—</td><td colspan="4">Zitronengelbe Färbung, auch nach einigen Tagen erfolgt keine Osazonbildung.</td></tr>
</table>

2. Präparate am kochenden Wasserbade behandelt.

	Nach 5 Minuten	Nach 10 Minuten	Nach 15 Minuten	Nach $^1/_2$ Stunde und Abkühlung
Dextrose-körnchen	Schwach gelbliche Färbung	Intensiv zitronengelbe Färbung	Noch intensivere zitronengelbe Färbung	Langsame Abscheidung von überaus kleinen Osazonkriställchen in Büscheln oder Sphäriten.
Dextrose-lösung	Stark orangegelbe Färbung	Intensive, stark orangegelbe Färbung	Fast gelbbraune Färbung	Rasche Abscheidung großer Osazonkristalle in Nadeln, großen Büscheln und Garben.
Lävulose-körnchen	Intensive zitronengelbe Färbung	Intensive orangegelbe Färbung	Fast gelbbraune Färbung	Rasche Abscheidung von sehr dicht stehenden, kleinen Körnchen, Sphäriten und Büscheln von Osazon. An der Peripherie erfolgt die Ausscheidung von großen Garben.
Lävulose-lösung	Starke orangegelbe Färbung	Intensive orangegelbe Färbung	Gelbbraune Färbung	Rasche und sehr reichliche Abscheidung von sehr großen Garben und Büscheln von Osazon.
Saccharose-körnchen	—	Schwach gelbliche Färbung	Orangegelbe Färbung	Langsame und geringe Abscheidung von meist amorphen Körnchen von Osazon.
Saccharose-lösung	—	Schwach zitronengelbe Färbung	Starke orangegelbe Färbung	Rasche und reichliche Abscheidung großer Osazonnadeln in Büscheln und Garben von Osazon.

Aus diesen Versuchen geht hervor:

1. Die Reaktion tritt bei Erwärmen bei der Dextrose und Lävulose schon in kurzer Zeit (5 Minuten) auf.

2. Bei der Saccharose genügt eine kurze Kochdauer, um dieselbe durch das Reagens in Invertzucker zu überführen.

3. In Objekten, welche wasserhaltig sind, respektive wo sich die Zuckerarten in der Lösung befinden, kommt es bei Erwärmen zur raschen und reichlichen Abscheidung von großen Osazonkristallen in Nadeln.

4. Die Abscheidung der Osazone in wasserarmen Objekten, insbesondere in solchen, wo die Zuckerarten in fester Form (Kristallen, Kristallmassen) enthalten sind, erfolgt eine langsame und spärliche Abscheidung von Körnchen, Sphäriten und verkümmerten Büscheln von Osazon.

5. Lävulose und Dextrose bilden auch in der Kälte mit essigsaurem Phenylhydrazin die Osazone, und zwar die Lävulose sehr schnell (in einigen Stunden), die Dextrose erst nach 24 Stunden und später.

6. Saccharose geht in der Kälte mit essigsaurem Phenylhydrazin auch nach langer Einwirkung des Reagens keine Verbindung ein und man ist somit durch unsere Reaktion imstande, im Gewebe Saccharose von Dextrose respektive Lävulose zu unterscheiden.

III. Versuche über Zuckernachweis in Pflanzengeweben.

Bei allen meinen Versuchen ließ ich in der früher angegebenen Weise entweder auf die Schnitte des Objektes das Reagens über Nacht kalt einwirken, worauf die Untersuchung am zweiten Tage erfolgte oder es wurde das Präparat durch eine halbe Stunde am kochenden Wasserbade erhitzt, gleich nach dem Erkalten unter dem Mikroskop untersucht und auch noch tags darauf geprüft.

Der Kürze halber sollen im nachfolgenden die kalt behandelten Präparate mit I, die heiß behandelten mit II bezeichnet werden.

1. Algen.

Aus dem Bassin des botanischen Gartens fischte ich Ende Oktober an einem sehr kühlen Vormittage einige Algen.

Zu Hause brachte ich dieselben in ein größeres Gefäß mit Wasser und spülte sie ab, um ein reichliches Sediment von mikroskopischen Algen zu erhalten.

Dieses zentrifugierte ich und benützte das Sediment, von welchem das Wasser fast vollständig abgegossen wurde.

Je ein Tropfen des Zentrifugates wurde mit dem Reagens gemengt, das eine Präparat bei Seite gelegt, das andere erhitzt.

Im Zentrifugate befinden sich hauptsächlich folgende Algen: *Micrasterias falcata*, *Scenedesmus obliquus* und *quadricanda*, *Docidium bacculum*, *Pediastrum Boryanum*, *Anabaena* und *Spirogyra*-Fäden sowie andere.

Außer diesen sind vorhanden einige *Navicula*-Arten, spärliche Infusorien *(Phacus* und *Euglena)*. Pflanzlicher Detritus ist nur in geringer Menge vorhanden.

I. Am zweiten Tag fallen sofort in einzelnen Zellen selbst sowie diesen anhaftende kleine, gelbliche und bräunliche, starre, lichtbrechende Tröpfchen auf (Taf. I, Fig. 2, *abc*).

Der Zellinhalt hat eine rostgelbe Farbe angenommen. Manche Zellen sind durch die Tröpfchen förmlich bedeckt.

Stellenweise kann man wahrnehmen, daß diese Tröpfchen die Neigung besitzen, sich zu vereinigen, denn es kommen Tröpfchen verschiedener Größe vor.

Am dritten Tag hat die Ausscheidung von Tröpfchen wesentlich abgenommen, dafür findet man aber im ganzen Präparate ziemlich reichliche, große Sphärokristalle, welche im durchfallenden Lichte schmutzig orangegelb, im auffallenden Lichte leuchtend gelb erscheinen (Taf. I, Fig. 2, *d, e*). Außer diesen finden sich dort, wo größere Anhäufungen von Algen vorkommen, deutliche Büschel von gelben Nadeln, welche mit den bis jetzt gesehenen Osazonen identisch waren.

Um mich davon zu überzeugen, daß es sich in diesem Falle tatsächlich um ausgeschiedenes Osazon handelt, habe ich diesen Versuch mit einer größeren Menge (1 cm^3 des Zentrifugates) durchgeführt. Nach zwei Tagen waren die Sphärite wieder zu finden.

Nun wurde das Ganze auf ein kleines Filterchen abgespritzt, zuerst das Glyzerin durch wiederholtes Nachwaschen

mit kleinen Mengen Wassers entfernt und darauf der Rückstand mit heißem Alkohol erschöpft.

Der Alkohol färbte sich intensiv gelb und hinterläßt nach Verdunsten hübsche, kleine, typische Osazonbüschel.

Eine kleine Probe der am Filter gebliebenen Algen zeigt unter dem Mikroskope, daß die früher so reichlich vorhandenen kleinen Kügelchen verschwunden sind.

II. Das heiß behandelte Präparat verhielt sich genau wie das sub I angeführte, nur erfolgte die Ausscheidung der Sphärokörner schon in einem Tage.

Bei einem anderen Versuche, welchen ich mit Algen anstellte, die ich dem Aquarium des pflanzenphysiologischen Institutes entnahm (fast ausschließlich aus *Spirogyra*-Arten mit etwas *Zygnema* und *Ulothrix* untermischt), bekam ich das Osazon nicht.

Die Veränderung durch das Reagens äußerte sich nur in einer intensiven Rotfärbung der Chlorophyllkörper.

2. Crassula imbricata (Stengelquerschnitt).

Das Grundparenchym ist dicht mit Stärke gefüllt.

I. Die Stärke bleibt intakt. In Zellen, welche dicht mit Stärke gefüllt sind, zeigt sich eine intensiv gelbe Färbung.

Zu einer Osazonbildung kommt es auch nach einigen Tagen nicht.

II. Die Stärke ist vollkommen verkleistert und schon bei Abkühlen des Präparates kommt es zur Bildung von Osazon im ganzen Grundparenchym. Die Korkschichte erfährt in beiden Fällen eine intensive Braunfärbung.

3. Canna (Blattstiel).

I. Die Cuticula sowie die an beiden Seiten der Gefäßbündel im Halbkreise angeordneten Sklerenchymelemente färben sich intensiv gelb. Nach 24 Stunden scheiden sich in dem die Gefäßbündel scheidenartig umgebenden Parenchym der Bündelhülle Wiesner's[1] (Zuckerscheide), welche als eine kontinuierliche

[1] Wiesner, Anatomisches und Histochemisches über das Zuckerrohr in Karsten, Botanische Untersuchungen, Berlin 1867, p. 113.

Hülle die Gefäßbündel umkleidet, reichliche Sphärite von Osazon ab (Taf. I, Fig. 3).

II. Die Ausscheidung des Osazons ist viel reichlicher und es lagern sich im ganzen Grundparenchym kleine Sphärite in Form von Halbkugeln an den Zellwänden ab (Taf. I, Fig. 4). Die Bündelhülle ist stellenweise durch Osazone vollgepfropft, auch in den Siebbündeln sowie auch auf denselben scheidet sich massenhaft das Osazon ab.

4. Maranta squarrosa (Blattstielquerschnitt).

Das Grundgewebe führt nur in den peripheren Schichten Chlorophyll, im Zentrum ist es dicht mit Stärke erfüllt.

I. Die Cuticula sowie die verholzten Elemente der im Grundparenchym zerstreuten Gefäßbündel färben sich intensiv gelb.

Zu einer Ausscheidung von Osazon kommt es auch nach einigen Tagen nicht.

II. Schon bei Erwärmen färben sich die Schnitte intensiv gelb, nach $^1/_2$ Stunde ist die Stärke fast vollkommen aufgelöst und aufgequollen.

Bei Abkühlen scheiden sich im Grundparenchym massenhaft sehr schöne Büschel oder Sphärite von Osazon ab (Taf. I, Fig. 5).

Die Cuticula sowie die verholzten Elemente werden fast orangegelb gefärbt.

Stellenweise verlaufen einzelne Gefäßbündel quer durch den Blattstiel. Bei diesen hat sich das Osazon in der Zuckerscheide ausgeschieden. Die Gefäße selbst bleiben farblos.

5. Crassula imbricata (Blattlängsschnitt).

I. Die Chlorophyllkörner färben sich rostrot, sonst ist keine Veränderung merkbar.

II. Es erfolgt eine reichliche Abscheidung von Osazonbüscheln und Sphäriten, welche in der Blattspitze am reichlichsten sich vorfinden.

6. Convallaria majalis (Blätter).

In einem aus Mazzon in Südtirol stammenden Herbarmateriale von *C. majalis* fand Mitlacher[1] in den Blättern, insbesondere in der Epidermis und den angrenzenden Partien des Mesophylls massenhafte, zu Büscheln vereinigte Nadeln und Krystallaggregate, welche ganze Komplexe des Blattes eingenommen haben.

Nach seinen Untersuchungen über diesen Körper gelangt Mitlacher zum Schlusse, daß es sich hier wahrscheinlich um ausgeschiedene Kristalle von Zucker handelt, welcher aus dem Glykoside (Convallarin?) durch Einwirkung von Pilzen abgespalten wurde. Er bekam tatsächlich auch in den künstlich mit Schimmelpilzen infizierten, früher von diesen Krystallen freien Blättern, in den von Pilzen ergriffenen Stellen ähnliche Ausscheidungen von Krystallnadeln.

Die Untersuchung dieser Krystalle hat ebenfalls mit größter Wahrscheinlichkeit auf das Vorhandensein von Zucker gedeutet.

Ich benützte diese Gelegenheit zur Ausführung der Phenylhydrazinprobe und bekam an den Stellen, wo früher die Kristalle vorhanden waren, eine reichliche Ausscheidung von Osazon in Büschelform. Später traf sich noch zweimal die Gelegenheit, *Convallaria*-Blätter, welche von Pilzen befallen waren, zu untersuchen.

In beiden Fällen trat an den befallenen Stellen die Probe sehr deutlich auf.

Wenn auch in dem benachbarten Mesophyll ebenfalls eine Ausscheidung von Osazon stattfand, so war dieselbe im Vergleiche zu der lokalen massenhaften Ausscheidung verschwindend klein.

7. Flores Verbasci.

Die Staubgefäße verschiedener *Verbascum*-Arten sind haart und erscheinen mit langen, dünnwandigen, einzelligen,

[1] Mitlacher, Die zur Neuaufnahme in die achte Ausgabe der österr. armakopoe in Aussicht genommenen Drogen. Pharm. Post, 1902. Hb. *nvallariae.*

keulenförmigen Haaren bedeckt, in welchen sich nach Vogl,[1] ähnlich wie in den Epithelzellen der Filamente, eigentümliche, den Sphärokristallen von Inulin gleichende, gelb gefärbte Körner vorfinden.

Die Haare sind in frischem Zustande mit einem gelben Zellsaft erfüllt, aus dem nach Eintrocknen oder nach Zusatz von Glyzerin oder Alkohol die Sphärokristalle ausgeschieden werden und nach Vogl[2] einer Zuckerart anzugehören scheinen.

Dieses für meine Untersuchungen so geeignete Objekt behandelte ich zur Entscheidung der Frage, ob es sich hier tatsächlich um Zucker handelt, in der bekannten Art und verwendete hiezu eine frische Pflanze.

I. Die Cuticula der Haare färbt sich alsbald gelb, am zweiten Tage ist eine Ausscheidung von Osazon im Lumen der Haare angedeutet, am dritten Tage sieht man sehr schön ausgebildete, meist der Wand anliegende, intensiv gelbe Sphärite (Taf. I, Fig. 6).

II. Es kommt zur Bildung von Osazon außerhalb der Haare in Form von Sphäriten und Büscheln, welche den Haaren aufliegen oder unregelmäßig im Präparate zerstreut sind.

Daß es sich hier tatsächlich um ausgeschiedenes Osazon handelt, dafür spricht vor allem die Bildung desselben außerhalb des Präparates in Büscheln bei dem heiß behandelten Objekte, die sehr intensive fast orangerote Farbe der Sphärite sowie auch ihre Löslichkeit in Alkohol.

8. Birne (sehr zuckerreiche Spielart).

I. Nach 24 Stunden befinden sich im ganzen Präparate dichte Sphärite, oft zu zwei bis drei aneinander gereiht (Taf. I, Fig. 7), außerdem amorphe, intensiv gelb gefärbte Schollen in den einzelnen Zellen (Taf. I, Fig. 8).

Die Sklerenchymnester färben sich intensiv gelb. Die Ausscheidung des Osazons ist keine übermäßige.

II. In einigen Minuten färbt sich das ganze Präparat sowie auch die dasselbe umgebende Flüssigkeit intensiv gelb, etwa

[1] A. v. Vogl, Pharmakognosie, p. 128.

[2] L. c.

in 10 Minuten ist eine deutliche Ausscheidung von gelben, schon mit freiem Auge merkbaren Körnchen sichtbar.

Nach einer halben Stunde sieht man außerordentlich große, schöne, zu den verschiedensten, meist verzweigten Formen gruppierte Nadeln (Taf. I, Fig. 9), außerdem kleinere, zu Garben vereinigte Krystalle (Taf. I, Fig. 10 *a*, *b*, *c*, *d*).

Am zweiten Tage ist die Ausscheidung des Osazons noch deutlicher geworden und die im Parenchym zerstreuten Sklerenchymnester fallen schon bei der makroskopischen Besichtigung durch ihre orangerote Farbe auf. Außer den früher erwähnten Kristallformen sind noch kleine, stark lichtbrechende, gelbe Kugeln von deutlich krystallinischer Struktur entstanden (Taf. I, Fig. 11).

Manche von ihnen zeigen in der Mitte ein dunkleres Zentrum, um welches sich ein dichtes Kristallgefüge abgelagert hat (Taf. I, Fig. 12). Häufig ist die ganze Kristallaggregation so dicht, daß die Sphärokörner fast als vollkommen homogene Kugeln erscheinen.

Die schon in der Kälte erfolgte Reaktion ist auf das Vorhandensein von Invertzucker zurückzuführen.

Da jedoch die Birne sehr beträchtliche Mengen von Rohrzucker enthält, ist es natürlich, daß die Ausscheidung der Osazone durch die in der Hitze erfolgte Umsetzung des Rohrzuckers zu Invertzucker bedeutend stärker wird. Bei vielen der nächsten Versuche wiederholt sich dieser Umstand oft.

Das Vorkommen von Saccharose neben Glykose in süßen Früchten hat Hofmeister durch die Invertinmethode häufig nachgewiesen (Birne, Apfel, Hagebutte, Johannisbrot u. v. a.).

9. Apfel.

I. Bei der kalten Behandlung der Präparate kommt es zu einer lokalen Ausscheidung von Osazon in den Parenchymzellen.

Dasselbe erscheint in Form mehr weniger deutlich ausgebildeter Sphärite, welche entweder frei in den Zellen liegen oder häufig der Zellwand in Form von Halbkugeln anhaften (Taf. I, Fig. 13).

Außer diesen findet man in manchen Zellen amorphe Schollen, wie wir sie bei dem früheren Versuche gefunden haben; stellenweise zeigen jedoch diese anscheinend amorphen Gebilde eine deutliche kristallinische Struktur und es unterliegt keinem Zweifel, daß sich diese Massen allmählich aus den Büscheln, respektive Sphäriten umgebildet haben (Taf. I, Fig. 14).

Bei schwacher Vergrößerung fällt sofort die Anhäufung des Osazons in den Bündelhüllen auf.

Die Gefäße selbst bleiben farblos.

II. Reichliche Bildung von großen Büscheln, darunter manche aus etwas breiteren, straffen Nadeln, welche oft am Rande etwas ausgebreitet sind (Taf. I, Fig. 15). Am zweiten Tage kam es zur reichlichen Bildung kleiner Büschel und Sphärite; die Spitzen mancher Nadeln zeigen köpfchenförmige Anhäufungen sehr kleiner Kriställchen (Taf. I, Fig. 16).

10. **Feige** (frisch, unreif).

I. Spärliche Abscheidung von dichten Sphärokristallen, welche häufig eine ovale oder elliptische Gestalt annehmen und nicht selten zu mehreren aneinander gereiht sind (Taf. II, Fig. 1).

Die Ausscheidung des Osazons in der Bündelhülle (Zuckerscheide) ist hier außerordentlich schön sichtbar.

II. Reichliche Ausscheidung von Sphärokristallen. Die Bündelhülle ist reichlich gefüllt mit amorphen, länglichen, oft die ganzen Zellen ausfüllenden Osazonmassen (Taf. II, Fig. 2).

Die Gefäße selbst bleiben farblos.

11. **Feige getrocknet** (Kranzfeige).

Das Objekt ist zu zähe, um Schnitte anfertigen zu können. Es wurde daher ein Stückchen Fruchtfleisch zerquetscht und mit dem Reagens behandelt.

I. Die Peripherie des Präparates ist mit mäßigen Osazonsphäriten bedeckt, außerhalb des Objektes kam es zur reichlichen Ausscheidung von großen Sphäriten.

Das Innere des Präparates erscheint gelb gefärbt, Kristalle fehlen, da das Reagens in das Präparat nicht eindringen konnte.

II. Es kommt zu einer übermäßigen Ausscheidung von Osazonkristallen, welche meist zu Büscheln vereinigt sind. Manche von diesen sind durch die massenhafte Anhäufung der Nadeln in der Mitte fast homogen und nur die am Rande herausstrahlenden Nadelspitzen lassen noch die kristallinische Struktur derselben erkennen (Taf. II, Fig. 3, *a*, *b*, *c*).

Außer diesen bildet das Osazon kleine, auf der ganzen Oberfläche grob gekörnte Kügelchen (Taf. II, Fig. 4) und vollkommen homogen erscheinende Körper, meist von kugeliger oder unregelmäßiger Gestalt, welche auch bei den stärksten Vergrößerungen keine kristallinische Struktur mehr erkennen lassen (Taf. II, Fig. 5).

Hier finden wir die Bestätigung der Vorversuche, daß die Reaktion dort, wo der Zucker in fester Form ausgeschieden ist, zuerst eines Lösungsmittels bedarf, damit die Reaktion in vollem Maße auftritt.[1]

12. Johannisbrot.

I. Das ganze Parenchym färbt sich gelb und es scheiden sich kleine, gelbe, lockere Spärite aus.

II. Das Parenchym färbt sich intensiv zitronengelb und das ganze Präparat ist mit enorm vielen kleinen Sphäriten bedeckt, jedoch auch hier steht die Ausscheidung des Osazons mit dem für Johannisbrot angenommenen Zuckergehalt von 60% in keinem Verhältnis.

Diese Erscheinung ist ebenfalls auf den früher erwähnten Umstand zurückzuführen, daß der schon in den Früchten in Massen ausgeschiedene Zucker zuerst gelöst werden muß, damit die Reaktion vollkommen erfolgen kann.

Der Zucker kommt in den Parenchymzellen des Fruchtfleisches von *Ceratonia siliqua* in Form von eingetrockneten, durchscheinenden, den ganzen Zellraum ausfüllenden Massen der auch Einzelkristallen vor.[2]

---

[1] Nach A. v. Vogl kommt in den Feigen der Zucker in Form warziger assen ausgeschieden und beträgt bis 50%. Die wichtigsten vegetabilischen ahrungs- und Genußmittel. Wien 1899, p. 233.

[2] A. v. Vogl, Pharmakognosie.

13. Rosinen.

Das Fruchtfleisch der Rosinen ist so reich an Zucker, daß dieser häufig auskristallisiert.

Derselbe scheidet sich meist in Form amorpher Körper, häufig auch in Kristallen aus, welche nicht selten zu strahligen Gruppen angeordnet sind.[1]

Zur Untersuchung benützte ich je ein kleines Stückchen des Fruchtfleisches, welchem ich die Reagentien zusetzte und mit dem Deckgläschen zerquetschte.

I. Das Objekt färbt sich alsbald an der Peripherie gelb und am zweiten Tage findet eine starke Ausscheidung von Sphäriten statt, welche sich in der das Präparat umgebenden Flüssigkeit derart abgeschieden haben, daß die kleinsten um das Objekt herum liegen und gegen die Peripherie an Größe zunehmen.

Die am Rande des Deckgläschens liegenden Sphaerite sind meist aus zwei anscheinend homogenen, orangegelben Halbkugeln gebildet, welche sehr dicht mit außerordentlich feinen, hin- und hergebogenen Nadeln bedeckt sind (Taf. II, Fig. 6 *a*, *b*).

Die früher im Präparate vorhandenen, amorph erscheinenden Zuckerkörper haben sich zuerst aufgelöst und kristallisierten in der Mitte des Präparates, wo das Reagens keinen Zutritt hatte, in großer Menge von Nadeln wieder aus.

II. In den heiß behandelten Präparaten kommt es zu einer sofortigen Bildung eines fast rotbraunen, amorphen Niederschlages. Selbst nach der Abkühlung erfolgt keine Kristallausscheidung, da das gebildete Osazon keinen Raum zur Kristallisation findet. Nur an der Peripherie des Präparates, wo die Konzentration der Lösung eine geringere ist, bilden sich sehr dichte, orangegefärbte Sphärite.

14. Dattel.

Auch im Fruchtfleische der Datteln ist der Zucker so reichlich vorhanden, daß derselbe wie bei Rosinen in amorphen Massen oder auch Kristallen vorkommt.[2]

[1] A. v. Vogl, Pharmakognosie, Abbildung p. 546 und A. v. Vogl, Die wichtigsten vegetabilischen Nahrungs- und Genußmittel. Wien 1899, p. 231.

[2] A. v. Vogl, l. c. p. 231, Abbildung.

I. Reichliche Abscheidung von kleinen Osazonkristallen, welche wie im früheren Objekte so um das Präparat zu liegen kommen, daß die kleinsten derselben im Inneren, die größeren in der Peripherie des Präparates auftreten.

Eine massenhafte Abscheidung von Osazon findet in der Zuckerscheide statt.

II. Die Abscheidung des Osazons ist so stark, daß das ganze Präparat damit vollkommen bedeckt erscheint.

15. **Kaffeebohne** (ungeröstet).

I. Am Querschnitte durch das Endosperm der Kaffeebohne färbt sich nach Behandlung mit dem Reagens die Cuticula sowie auch das den Zellwänden anliegende Fett intensiv gelb (Taf. II, Fig. 7).

Zu einer Ausscheidung von Osazon kommt es selbst nach Wochen nicht.

II. Das Fett tritt in Form von zitronengelb gefärbten Kugeln oder Tröpfchen aus dem Zellinhalte heraus. Die Bildung von Osazon bleibt auch nach Wochen aus.

Obwohl diese Arbeit bloß das Prinzip der Methode ohne Diskussion der einzelnen Fälle bringt, will ich in diesem speziellen Falle in Anbetracht des negativen Ausfalles der Phenylhydrazinreaktion auf dieses Beispiel näher eingehen.

Die Angaben über den Zuckergehalt der Kaffeebohne sind verschieden. Das Mittel beträgt 9%.

Es ist nämlich die Frage, ob der Zucker schon fertig gebildet in der Kaffeebohne vorkommt oder ob derselbe in einem Glykoside auftritt, welches erst durch Säuren, Enzyme, Hitze etc. den Zucker abgibt.

Molisch[1] glaubt, daß die von verschiedenen Seiten gemachten Annahmen, daß der Zucker hier in Form eines Glykosides vorkommt, unberechtigt sind.

Da eben aber nach Angabe desselben Autors die Fehling'sche Lösung nach kurzer Einwirkung verdünnter Salzsäure as wässerige Samenextrakt reduziert, ebenso wie ein Extrakt,

[1] Molisch, Grundriß einer Histochemie der pflanzlichen Genußmittel. na 1891, p. 10.

welches einige Minuten mit Hefe in Berührung war, ist es wohl wahrscheinlich, daß es sich hier um einen Körper glykosidischer Natur handelt, der erst, durch die Einwirkung der Säure oder eines Enzyms die Glykose abspaltend, die Reduktion ergibt.

Die kurze Dauer, welche nötig ist, um entweder durch Salzsäure oder durch Hefe die Spaltung hervorzurufen, spricht dafür, daß es sich um einen leicht spaltbaren Körper handelt.

Die Annahme von Molisch,[1] daß die rasch auftretende Raspail'sche Reaktion, welche ohne Zusatz von Zucker mit Schwefelsäure allein in wenigen Augenblicken in dem Zellinhalte des Endosperms auftritt, für ein reichliches Vorhandensein des Zuckers mit Bestimmtheit spricht, dürfte eben darin die Erklärung finden, daß durch Schwefelsäure aus dem vorhandenen Glykosid zuerst Zucker abgespalten wird und dann die Raspail'sche Reaktion auf Eiweißkörper (genau gesagt auf die einfach hydroxylierten aromatischen Gruppen im Eiweiß[2]) so verläuft, als wenn man Zucker zugesetzt hätte.

Hofmeister[3] gibt an, daß in den Kaffeebohnenschnitten vor der Inversion keine Reduktion eintritt, während nach derselben (mittels Hefeinverten) eine deutliche Reaktion zustande kommt.

Da es mir immer gelungen ist, mit meiner Methode Zucker nachzuweisen, wogegen die Reaktion bei der Kaffeebohne ausblieb, so glaube ich schließen zu dürfen, daß in derselben Zucker fertig gebildet nicht vorkommt, sondern in Form eines Glykosides.

Zum Schlusse sollen nur mehr einige ergänzende Tatsachen, welche sich bei der Durchführung dieser Reaktion herausgestellt haben, mitgeteilt werden.

Wiewohl die Phenylhydrazinprobe bei allen hier verzeichneten Objekten stets rasch erfolgte, konnte ich in einigen Fällen (es wurden etwa 100 Objekte untersucht) bemerken, daß sich etwa nach 14 Tagen sehr schöne, große, spießförmige,

---

[1] Molisch, l. c.

[2] Wiesner, Anatomie und Physiologie der Pflanzen, 4. Aufl. (Wien 1898), p. 337.

[3] Hofmeister, l. c.

schmale oder abgerundete, breite Blättchen gebildet haben, welche meist zu strahligen Gruppen vereinigt waren, mitunter auch in beträchtlich dicken Kryställchen sich zu Rosetten vereinigten (Taf. II, Fig. 8, 9, 10).

Es ist höchst wahrscheinlich, daß es sich hier ebenfalls um ausgeschiedenes Osazon handelt.

Solche Krystalle haben sich unter anderen Objekten sehr schön gebildet in den Blättern von *Ginko biloba* und der Wurzel von *Daucus Carota*.

Insbesondere in den Epidermiszellen des Stengel von *Elodea Canadensis* waren nach 14 Tagen sehr schöne, manchmal den ganzen Zellraum ausfüllende Rosetten ausgeschieden (Taf. II, Fig. 11).

Auf die Veränderungen, welche bei dieser Reaktion die Chlorophyllkörper erfahren haben, bin ich nicht speziell eingegangen. Es soll nur darauf aufmerksam gemacht werden, daß dieselben manchmal vollkommen unverändert bleiben und ihre schöne grüne Farbe behalten (selbst bei Erwärmen der Schnitte), manchmal aber schon in den kalt behandelten Präparaten eine rostgelbe Färbung annehmen und ein stacheliges oder körniges Aussehen bekommen.

Noch eines weiteren Umstandes darf nicht vergessen werden. Es ist die intensive Gelbfärbung, welche die verholzten Membranen durch dieses Reagens erfahren.

Diese Gelbfärbung ist sehr verschieden. Die Gefäße bleiben fast oder vollkommen farblos, das verholzte Parenchym färbt sich intensiv zitronengelb bis orangegelb, die Steinzellen fast braun.

Ob hier die Speicherung des Zuckers die Ursache der Farbe ist, bleibe vorläufig unentschieden.

Mit chemisch reinem Holzzucker bekommt man bei der Phenylhydrazinprobe in der Kälte intensiv gelbe Färbungen, in dem heiß behandelten Präparate Ausscheidung von kleinen Büscheln des Xylosazons $C_{17}H_{20}N_4O_8$.

Ebenfalls wird bei der Ausführung der Phenylhydrazinprobe die verschieden stark auftretende, blaßgelbe bis braune Färbung der cuticularisierten sowie auch der verkorkten Membranen auffallen.

Aus den mitgeteilten Versuchen geht hervor, daß wir in dem essigsauren Phenylhydrazin ein sehr brauchbares Reagens zum mikrochemischen Zuckernachweise besitzen.

Es darf erwartet werden, daß dieses Reagens sowohl von den Anatomen als auch von den Physiologen mit Vorteil zur Lösung der zahlreichen Fragen über Vorkommen, Wanderung, Umwandlung und Entstehung des Zuckers wird verwendet werden können.

Zum Schlusse erfülle ich die angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Hofrat Prof. Dr. Julius Wiesner für die Aufforderung zu dieser Arbeit sowie für die mir erteilten Ratschläge meinen besten Dank zu sagen.

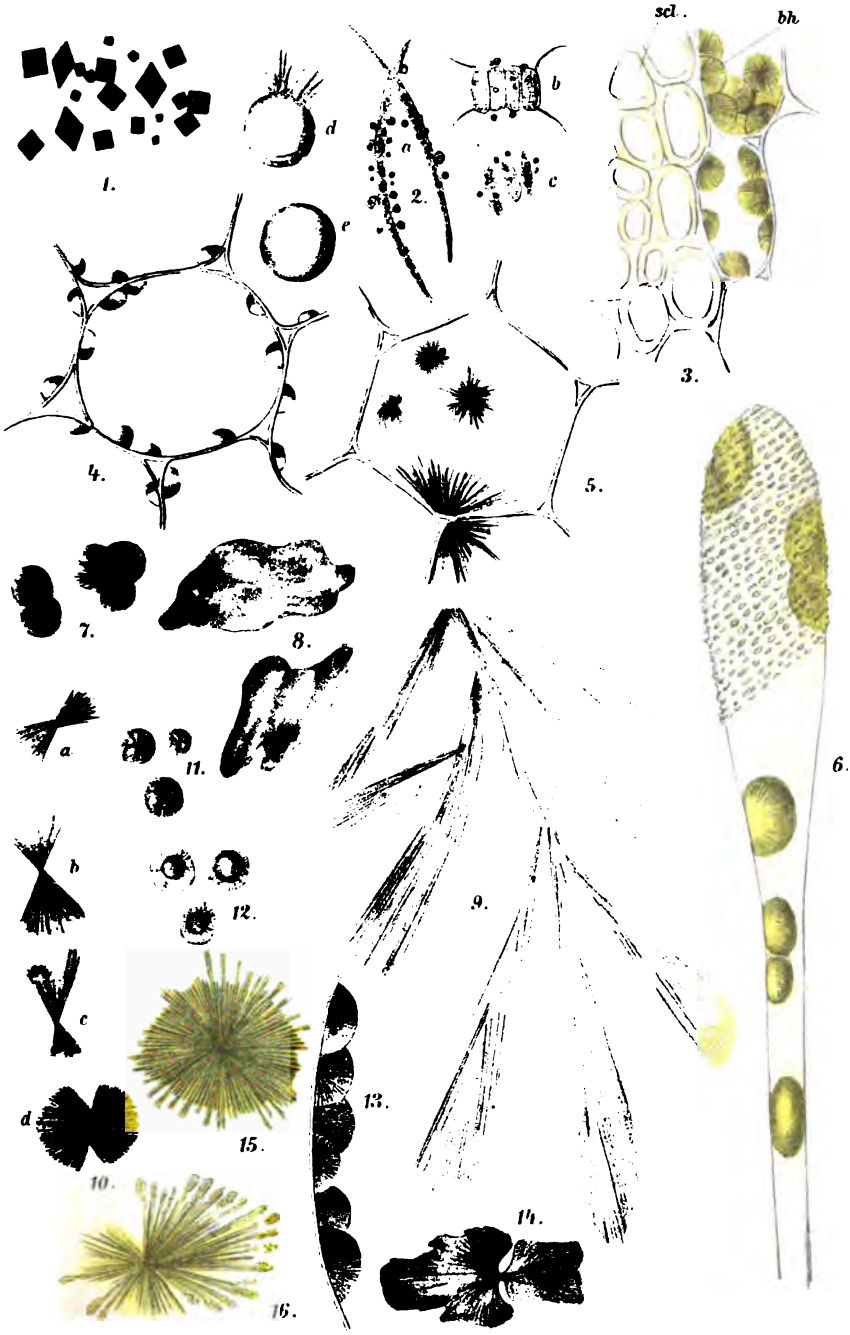
Erklärung der Abbildungen.

Tafel I.

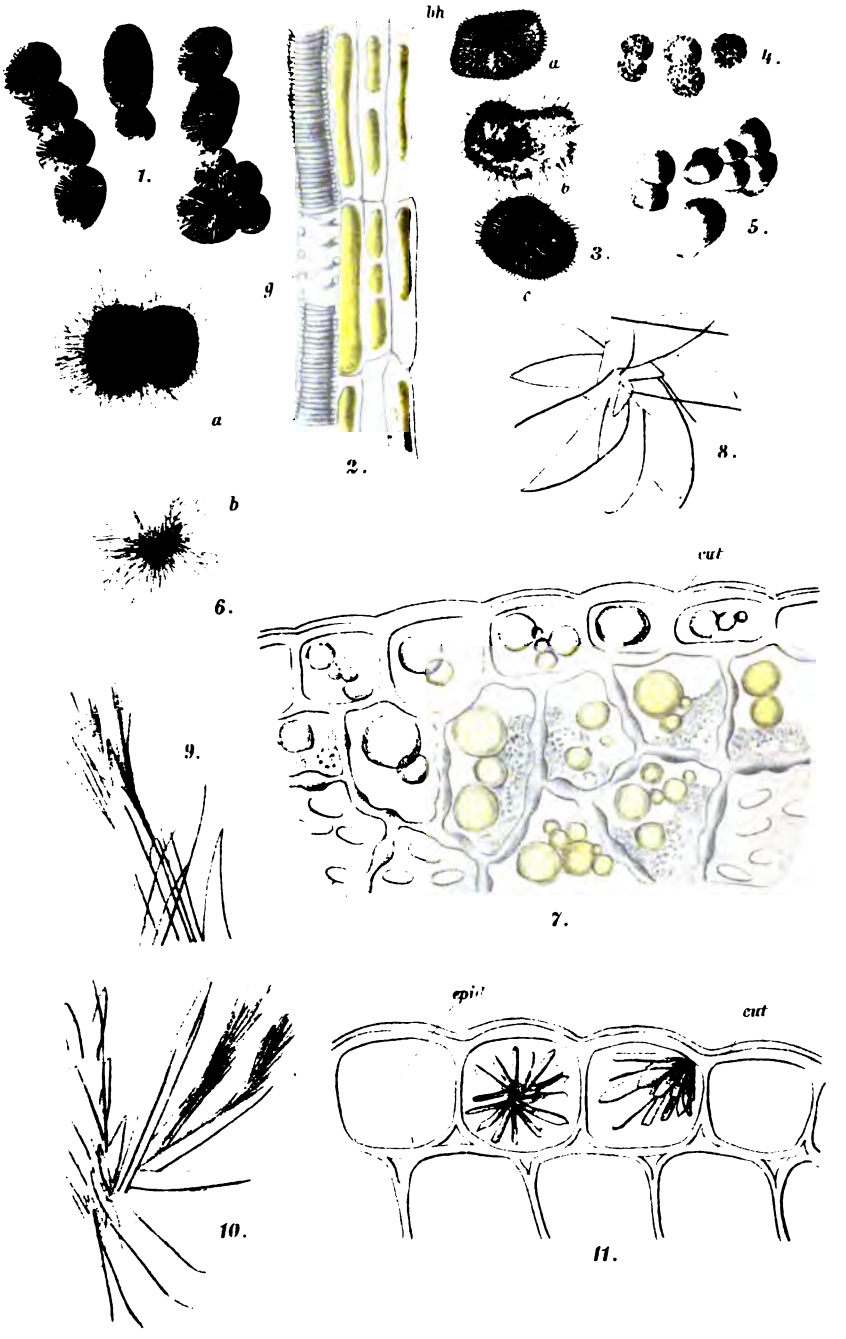
1. Kristalle von Kupferoxydul. $^{1000}/_{1}$.
2. *a Micrasterias falcata*
   b Scenedesmus quadricauda } nach Einwirkung des Reagens. $^{460}/_{1}$.
   c Scenedesmus aculus
   e, d Sphärokristalle des Osazon. $^{460}/_{1}$.
3. *Canna*. Eine Partie des Gefäßbündels vom Blatte. *scl* = Sclerenchym, *bh* = Bündelhülle mit ausgeschiedenen Osazonsphäriten. $^{350}/_{1}$.
4. *Canna*. Eine Partie aus dem Grundparenchym des Blattstieles mit an den Zellwänden abgeschiedenen Halbkugeln von Osazon. $^{350}/_{1}$.
5. *Maranta squarrosa*. Eine Partie des Grundparenchym aus dem Blattstiele mit ausgeschiedenen Osazonnadeln in Büscheln. $^{460}/_{1}$.
6. *Verbascum*. Haar mit ausgeschiedenen Osazonsphäriten. $^{350}/_{1}$.
7, 8, 9, 10, 11, 12. Birne. Verschiedene Osazonformen. $^{350}/_{1}$.
13, 14, 15, 16. Apfel. Verschiedene Osazonformen. $^{350}/_{1}$.

Tafel II.

1. Feige, frisch unreif, Osazonsphärite. $^{350}/_{1}$.
2. Feige, frisch unreif. *g* = ein Gefäß und die angrenzende Bündelhülle (*bh*) mit ausgeschiedenen Osazonmassen. $^{350}/_{1}$.
3, 4, 5. Feige, getrocknet. Verschiedene Osazonformen. $^{350}/_{1}$.
6. *a* und *b* Rosinen. Osazonformen. $^{350}/_{1}$.
7. Kaffeebohne. Eine periphere Partie des Endosperm am Querschnitte. *cut* = *cuticula*. Im Endosperm zahlreiche große durch das Reagens gelb gefärbte Fettröpfchen. $^{350}/_{1}$.
8, 9, 10. Große, breite, zu strahligen Gruppen geordnete Blättchen, welche sich nach 14tägiger Einwirkung des Reagens in den Blattschnitten von *Ginko biloba* und *Daucus Carotu* abgeschieden haben. $^{350}/_{1}$.
11. *Elodea Canadensis*. *cut* = *cuticula*, *ep* = Epidermis, in welcher sich nach 14tägiger Einwirkung des Reagens große Rosetten und zu strahligen Gruppen vereinigte Kriställchen abgeschieden haben. $^{460}/_{1}$.



Lith. Anst. v. Th. Bannwarth, Wien.



Senft del. Lith. Anst. v. Th. Bannwarth, Wien

Sitzungsberichte d. kais. Akad. d. Wiss., math.-naturw. Classe, Bd. CXIII. Abth. I. 1904.

Über Stereoisomerie bei den Oximen des Dypnons (Diphenyl-1-Methylpropenons-3)

von

Privatdozent Dr. **Ferd. Henrich**

in Gemeinschaft mit

A. Wirth.

Aus dem chemischen Institute der Universität in Erlangen.

(Mit 1 Textfigur.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Februar 1904.)

Vor mehreren Jahren ließ der eine von uns, aus ferner liegenden Gründen Acetophenon auf Anilin einwirken, indem er ungefähr gleiche Mengen beider im Rohre zehn Stunden lang auf 250 bis 260° erhitzte. Die Reaktionsflüssigkeit hatte sich nach dieser Zeit dunkel gefärbt und einen großen Tropfen Wasser abgeschieden. Das Rohr öffnete sich unter Druck und es entwich ein mit leuchtender Flamme brennendes Gas. In ganz geringer Menge war außerdem ein fester Körper in der Flüssigkeit suspendiert. Seine Menge betrug nach ein- bis zweitägigem Stehen 0·4 bis 0·5 *g*. Bisher wurde nur eine Menge von 3 bis 4 *g* dieses festen Körpers untersucht. Nachdem er zweimal aus Eisessig und noch einmal aus Benzol kristallisiert war, änderte sich sein Schmelzpunkt nicht mehr. Mehrfach schieden sich aus den Lösungen zwei Arten von Kristallen ab: 1. Schön ausgebildete, lang prismatische, farblose Kristalle und 2. daneben dichtgelagerte, radial verwachsene lange Nädelchen von weißer Farbe. Beide Arten von Kristallen zeigten denselben Schmelzpunkt und dieselbe chemische Zusammensetzung. Im reinen Zustande beginnt der Körper bei 225° zu sintern und schmilzt bei 229°.

In Alkohol, Äther und Ligroin ist die Verbindung sowohl in der Kälte, wie in der Wärme schwer löslich. Eisessig, Essigäther und Benzol lösen in der Kälte schwer, in der Wärme leichter auf und können als Kristallisationsmittel dienen.

Konzentrierte Schwefelsäure löst die Substanz mit intensiv gelber Farbe auf, welche beim Verdünnen wieder verschwindet. Nach kurzer Zeit scheiden sich weiße Flocken ab, die vermutlich unveränderte Substanz sind.

Der Körper enthält Stickstoff und ergab bei der Analyse folgende Resultate:

I. 0·1163 *g* Substanz gaben 0·3777 *g* CO_2 und 0·064 *g* H_2O.
0·2177 *g* Substanz gaben 9·7 cm^3 N bei 728 *mm* und 19° C.
II. 0·1937 *g* Substanz gaben 0·6327 *g* CO_2 und 0·1028 *g* H_2O (Bajonettrohr).
III. 0·1509 *g* Substanz gaben 0·493 *g* CO_2 und 0·0881 *g* H_2O (Bajonettrohr).

In 100 Teilen:

	Gefunden		
	I	II	III
C	88·57	89·08	89·10
H	6·17	5·95	6·54
N	4·91	—	—

Die Analyse stimmt auf die Formel einer Verbindung, die aus zwei Molekülen Acetophenon und einem Molekül Anilin durch Austritt von zwei Molekülen Wasser entstanden ist:

$$2\,C_6H_5COCH_3 + C_6H_5NH_2 = 2\,H_2O + C_{22}H_{19}N.$$

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{22}H_{19}N$	Mittel aus drei Analysen gefunden
C	88·9	88·84
H	6·4	6·22
N	4·7	4·91

Eine Molekulargewichtsbestimmung bestätigte diese Annahme.

0·802 *g* Substanz erhöhten den Siedepunkt von 57·5 *g* Benzol um 0·13°.

	Gefunden	Berechnet für $C_{22}H_{19}N$
Mol.....	279	297

Unter den Möglichkeiten für die Konstitution dieser Substanz war folgende Formel zu berücksichtigen:

$$C_6H_5.\overset{\overset{CH_3}{|}}{C} = CH.\overset{\overset{CH_3}{|}}{C} = NC_6H_5.$$

Bei der Bemühung, diese Verbindung aus dem Dypnon herzustellen, stießen wir auf ein neues Oxim dieses Ketons. Diese Tatsache veranlaßte uns, die Stereoisomerie der Oxime dieses Ketons näher zu untersuchen und die Frage nach der Konstitution des oben beschriebenen Einwirkungsproduktes von Acetophenon auf Anilin einstweilen zurückzustellen.

Eine Vorschrift zur Herstellung von Dypnon und Dypnonoxim hat Delacre 1890 an einem nicht ganz leicht zugänglichen Orte gegeben.[1] Da wir diese Vorschrift nicht gleich erhalten konnten, erhitzten wir Dypnon mit salzsaurem Hydroxylamin in alkoholischer Lösung einige Stunden unter Rückfluß. In der Tat ließ sich aus der Reaktionsmasse ein Oxim isolieren, das in schönen, großen Kristallen vom Schmelzpunkt 134° kristallisierte. Delacre gibt an, daß sein Oxim bei 65° schmilzt und als wir, der inzwischen gefundenen Vorschrift Delacre's folgend, das Oxim nach seiner Methode darstellten, erhielten wir in der Tat einen von dem unseren verschiedenen Körper. Delacre hatte Dypnon mit einer, durch Natriumalkoholat von der Säure befreiten, salzsauren Hydroxylaminlösung versetzt und die Reaktionsflüssigkeit zehn Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Er erhielt so ein Oxim, das bei 65° schmolz. Dieses Oxim war aber unrein, wie schon die Analyse Delacre's beweist. Er fand 7·9% Stickstoff, während

[1] Bulletins de l'Académie royale de Belgique, IIIe Ser., Bd. 20, p. 465.

sich 5·9% berechnen. Durch mehrfaches Umkristallisieren stieg der Schmelzpunkt des nach Delacre's Vorschrift gewonnenen Oxims auf 78° und es zeigte dann die richtige Zusammensetzung. Wir fanden nun in Betreff der Oximbildung beim Dypnon folgende Gesetzmäßigkeit: In schwach saurer Lösung reagiert Hydroxylamin auf Dypnon unter Bildung eines Oxims vom Schmelzpunkte 134°, während in alkalischer Lösung eine Isonitroso-Verbindung vom Schmelzpunkte 78° entsteht.

Auch das vorzugsweise in saurer Lösung entstehende Oxim scheint Delacre in sehr geringer Menge und in sehr unreinem Zustand in Händen gehabt zu haben, denn l. c. p. 471 heißt es: »Dans certains cas j'ai obtenu, en même temps que cette oxime, des cristaux très nets et brillants, qui fondent nettement à 113·5°. Ils sont plus lourds que les premiers; cette propriété permet de les séparer lorsque la cristallisation a été suffisamment lente. Ils sont moins solubles dans l'éther. Ce corps, qui est peut-être un isomère du précédent, ne se forme jamais qu'en très petit quantité, cela m'a empêché d'en aborder l'étude.«

Besser und viel rascher als nach der Vorschrift von Delacre stellt man das niedriger schmelzende Oxim nach der Methode von Auwers[1] dar, indem man eine alkalische alkoholische Lösung von Hydroxylamin mit Dypnon etwa eine Stunde lang erhitzt.

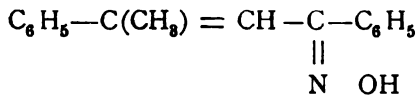
Zunächst wurde durch Analyse und Molekulargewichtsbestimmung bestätigt, daß das Oxim vom Schmelzpunkt 134° und das, welches bei 78° schmilzt, die gleiche chemische Zusammensetzung und Molekulargröße besitzen.

Da die Bildungsweisen und das ganze chemische Verhalten eine strukturelle Verschiedenheit beider Oxime ausschließen, so müssen sie stereoisomer sein.

Nach der Theorie von Hantzsch und Werner[2] wäre die räumliche Isomerie der beiden Oxime durch folgende Formeln auszudrücken:

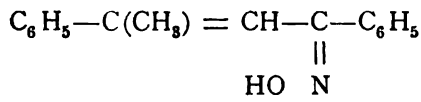
[1] Berichte der deutschen chem. Ges., Bd. 22, 606.

[2] Berichte der deutschen chem. Ges., Bd. 23, 11.



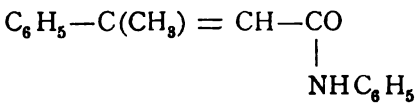
I.

und



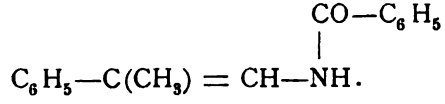
II.

Die Beckmann'sche Umlagerung mußte entscheiden, welche Formel dem einen, welche dem anderen zukommt, denn aus beiden Oximen waren zwei verschiedene Anilide zu erwarten, nämlich:



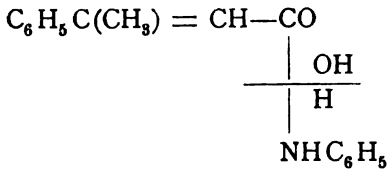
I *a*. Anilid der β-Methylzimtsäure

und

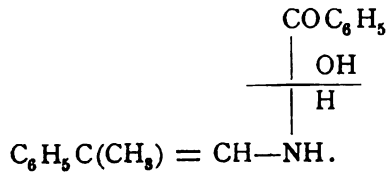


II *a*. β-β-Methyl-Phenylvinylamid der Benzoesäure.

Durch Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure mußten die beiden Anilide nach folgendem Schema gespalten werden:



und



Das Oxim, welches auf diesem Wege β-Methylzimtsäure und Anilin lieferte, mußte die Konfiguration I besitzen, dem, welches Benzoesäure und β-β-Methyl-Phenylvinylamin gab, war die Konfiguration II zu erteilen.

Als beide Oxime der Beckmann'schen Reaktion unterworfen wurden, zeigte es sich, daß nur das Oxim vom Schmelzpunkte 134° diese Umlagerung glatt erleidet und in ein gut charakterisiertes Säureanilid übergeht. Dieses Säureanilid spaltet beim Erhitzen mit Salzsäure im Rohre soviel Anilin ab, als der Formel I *a* entspricht. Somit muß dem Dypnonoxim vom Schmelzpunkte 134° die Formel I zukommen. Dann bleibt für das Oxim vom Schmelzpunkte 78° nur die Formel II übrig. Eine Umlagerung dieses zweiten Oxims war mit den bekannten Umlagerungsmitteln bisher nicht zu erreichen. Die Gewinnung eines Anilids war nach den üblichen Methoden ganz unmöglich, doch konnten beträchtliche Mengen Benzoesäure nachgewiesen werden, als das Oxim vom Schmelzpunkte 78° mit konzentrierter Salzsäure im Rohre auf 180° erhitzt wurde. Zuerst waren wir geneigt anzunehmen, daß hier eine Umlagerung im Sinne der Formel II *a* mit folgender Spaltung des Anilids stattgefunden habe. Es zeigte sich indessen, daß auch beim Erhitzen des Dypnons mit konzentrierter Salzsäure, unter gleichen Verhältnissen, Benzoesäure gebildet wird, wenn auch nicht in so bedeutenden Mengen, wie beim Oxim. Man kann somit die Einwirkung von konzentrierter Salzsäure auf Dypnonoxim vom Schmelzpunkte 78° bei 180° in zweierlei Weise erklären:

1. Das Oxim erleidet unter dem Einflusse der Salzsäure zuerst die Beckmann'sche Umlagerung und darauf die Säureamidspaltung:

$$C_6H_5—C(CH_3) = CH—C—C_6H_5$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\quad \| \qquad =$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad HO \quad N \qquad\qquad\qquad CO\,C_6H_5$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad |$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad C_6H_5\,C(CH_3) = CH—NH$$

$$C_6H_5—CO—NH—CH = C(CH_3)\,C_6H_5 + H_2O =$$
$$C_6H_5—COOH + C_6H_5—C(CH_3) = CH—NH_2.$$

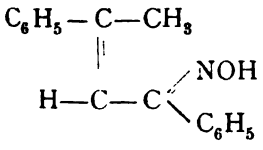
2. Das Oxim wird zunächst in Dypnon und Hydroxylamin gespalten und ersteres wird dann zu Benzoesäure zerlegt:

$$C_6H_5-\underset{\underset{N}{\|}}{C}-CH=C(CH_3)C_6H_5 \rightarrow$$
$$\quad\quad OH$$

$$C_6H_5-CO-CH=C(CH_3)C_6H_5 \rightarrow C_6H_5COOH.$$

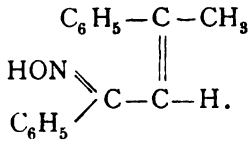
Was die Nomenklatur beider Oxime anbelangt, so ist es nach einem Vorschlage von Hantzsch[1] üblich, in dem Falle, wo nur eines der Radikale des Oxims, z. B. bei der Beckmann'schen Umlagerung mit der Hydroxylgruppe reagiert, dieses Oxim als »Syn«-Oxim zu bezeichnen. Demnach wäre das Oxim vom Schmelzpunkte 134° das Syn-Dypnonoxim, das vom Schmelzpunkte 78° das Anti-Dypnonoxim.

Außer der besprochenen Art von Stereoisomerie ist aber noch eine zweite möglich, die sich auf die räumlichen Verhältnisse bei einer doppelten Kohlenstoffbindung gründet. Nach dieser Auffassung wäre die Isomerie der Dypnonoxime durch die zwei folgenden Formeln auszudrücken:

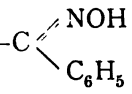


III.

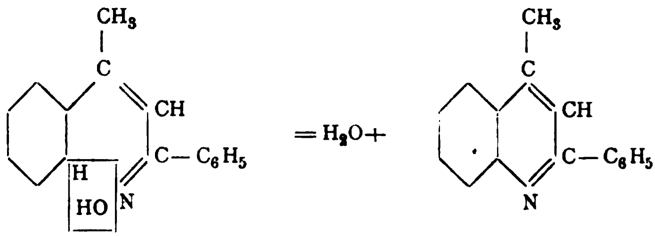
und



IV.

In diesem Falle ist die Gruppe  einmal dem Methyl, das andere Mal dem Phenyl gegenüber fixiert. Im letzteren Falle müßte sich durch wasserentziehende Mittel ein Chinolinderivat herstellen lassen im Sinne folgender Gleichung:

[1] Berichte der deutschen chem. Ges., Bd. 24, 3481.



Allein, mehrere Versuche, die Oxime durch Abspaltung von Wasser in ein Chinolinderivat überzuführen, ergaben bisher kein Anzeichen, daß eine Tendenz zur Bildung eines solchen vorhanden wäre.

Außerdem wäre bei einer Isomerie im Sinne der Formel III und IV nicht einzusehen, warum sich nur das eine Oxim glatt nach Beckmann's Methode umlagern läßt und nicht auch das andere.

Diese letztere Tatsache ist auffallend, steht aber in Fällen, wo räumliche Isomerie auf Grund der Kohlenstoffdoppelbindung nicht möglich ist und wo nur die Hantzsch-Werner-sche Erklärungsweise in Betracht kommt, keineswegs vereinzelt da. Es sind eine ganze Anzahl von Fällen bekannt, wo die Beckmann'sche Umlagerung bei Ketoximen nach den bisher bekannten Methoden versagt.[1]

Da nun bisher nicht mehr als 2 Oxime des Dypnons aufgefunden worden sind, so scheint uns als plausibelste Erklärung ihrer Isomerie die nach der Hantzsch-Werner'schen Theorie zu sein.

Hervorgehoben sei sodann noch die Trägheit, mit der das Oxim vom Schmelzpunkte 78° im Gegensatze zu dem vom Schmelzpunkte 134° reagiert. Schließlich lassen wir noch eine Nebeneinanderstellung der Eigenschaften beider Oxime folgen:

$C_6H_5C(CH_3) = CH-\underset{\overset{\|\|}{N\quad OH}}{C}-C_6H_5$	$C_6H_5 . C(CH_3) = CH-\underset{\overset{\|\|}{HO\quad N}}{C}-C_6H_5$
Syn-Dypnonoxim (labil).	Anti-Dypnonoxim (stabil).

[1] Siehe Liebig's Annalen, *252*, 43; Journal für prakt. Chemie, *66*, 371 u. a. O.

Fp. = 134°.	Fp. = 78°.
In saurer Lösung sich bildend.	In alkalischer Lösung sich bildend.
Große, derbe, schön ausgebildete Kristalle.	Dünne, feine, lange Nädelchen.
Lagert sich mit PCl_5 nach Beckmann's Reaktion in ein Anilid um.	Läßt sich nicht in ein Anilid umlagern.
Lagert sich beim Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure in das isomere Oxim vom Schmelzpunkt 78° um.	Spaltet beim Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure beträchtliche Mengen Benzoesäure ab.
In Lösungsmitteln schwerer löslich.	In Lösungsmitteln leichter löslich.
Gibt leicht eine Acetylverbindung und ein Urethan.	Acetylverbindung und Urethan entstehen unter den üblichen Reaktionsbedingungen nicht.

Darstellung von Dypnon.

Es gibt zwei Methoden, nach denen man Dypnon (dis-Hypnon, d. i. dis-Acetophenon) in reichlicherer Menge darstellen kann. Entweder läßt man Zinkäthyl auf einen großen Überschuß von Acetophenon einwirken oder man sättigt Acetophenon mit trockener gasförmiger Salzsäure. In letzterem Falle geht nur ein Teil des Acetophenons in Dypnon über und es stellt sich nach etwa 24 Stunden ein Gleichgewichtszustand ein. Das Reaktionsgemisch enthält dann ein Gemisch von Acetophenon in größter Menge, etwas weniger Dypnon und sehr wenig Triphenylbenzol. Man kann diese drei Verbindungen sehr gut durch fraktionierte Destillation voneinander trennen. Das zurückgewonnene Acetophenon von neuem mit

Salzsäure gesättigt, gibt nach einiger Zeit denselben Gleichgewichtszustand an den drei Ingredienzien, die dann wieder durch fraktionierte Destillation getrennt werden. Man setzt dies solange fort, bis die Menge des Acetophenons verschwindend klein geworden ist und erhält so in einer Ausbeute von 45 bis 50% das Dypnon. Wir führten die Darstellung des Dypnons in Anlehnung an Delacre's Vorschrift[1] in folgender Weise aus:

Acetophenon wurde unter mäßiger Kühlung mit trockener gasförmiger Salzsäure gesättigt und 24 Stunden stehen gelassen. Dann wurde alles, was bis 220° überging, bei gewöhnlichem Drucke abdestilliert und der Rest im Vakuum der fraktionierten Destillation unterworfen. Bei 25 *mm* wurden die folgenden zwei Fraktionen aufgefangen:

Fraktion I..... bis 230°
» II..... 230 » 250°

Das bei gewöhnlicher Temperatur abdestillierte unveränderte Acetophenon und die Fraktion I wurden immer wieder vereinigt, mit Salzsäure gesättigt und, wie oben angegeben, in Fraktionen zerlegt.

In dem Maße, wie das Acetophenon verschwand, reicherte sich die Fraktion II, welche sehr reich an Dypnon ist, an. Nach mehrmaliger Destillation im Vakuum siedet sie unter 25 *mm* Druck bei 240° und besteht dann aus reinem Dypnon, wie eine Analyse bestätigte.

I. 0·1895 *g* Substanz gaben 0·5997 *g* CO_2 und 0·1103 *g* H_2O.
II. 0·1538 *g* Substanz gaben 0·4658 *g* CO_2 und 0·0899 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{16}H_{14}O$
	I	II	
C	86·31	86·15	86·46
H	6·51	6·54	6·3

[1] Bulletins de l'Académie royale de Belgique, IIIe Ser., Bd. 20, p. 467 (1890).

Syn-Dypnonoxim.

11 *g* salzsaures Hydroxylamin wurden in 600 cm^3 absolutem Alkohol gelöst, 20 *g* Dypnon zugefügt und die Reaktionsmasse 5 Stunden unter Rückfluß gekocht. Nun destillierte man rasch 400 cm^3 Alkohol ab und ließ den Rückstand kristallisieren. Nach einigen Stunden hatten sich große, derbe Kristalle abgeschieden (9 *g*), die indessen noch salzsaures Hydroxylamin enthielten. Um sie davon zu befreien, wurde die ganze Masse mit Äther extrahiert und das in Äther Unlösliche vernachlässigt. Die ätherische Lösung schied beim Verdunsten schön ausgebildete Kristalle ab. Um das Oxim völlig zu reinigen, empfahl es sich, es mehrmals aus Alkohol umzukristallisieren, im Anfange unter Zuhilfenahme von Tierkohle. Nach mehrmaligem Umkristallisieren schmolz das Oxim schließlich konstant bei 134°. Die Analyse stimmte auf die angenommene Formel:

I. 0·1633 *g* Substanz gaben 0·4843 *g* CO_2 und 0·0983 *g* H_2O.
0·1895 *g* Substanz gaben 9·8 cm^3 N bei 740 *mm* und 20° C.

II. 0·1988 *g* Substanz gaben 0·587 *g* CO_2 und 0·1145 *g* H_2O.
0·1523 *g* Substanz gaben 7·9 cm^3 N bei 738 *mm* und 20° C.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{16}H_{15}ON$
	I	II	
C	80·88	80·90	81·00
H	6·74	6·44	6·3
N	5·91	5·89	5·9

Eine Molekulargewichtsbestimmung, die nach der Siedemethode in Äther ausgeführt wurde, ergab ein auf die angenommene Formel stimmendes Molekulargewicht:

I. 0·1274 *g* Substanz erhöhten den Siedepunkt von 20 *g* Äther um 0·055°.
II. 0·2576 *g* » » » » » 20 *g* » » 0·115°.
III. 0·3719 *g* » » » » » 20 *g* » » 0·195°.

In 100 Teilen:

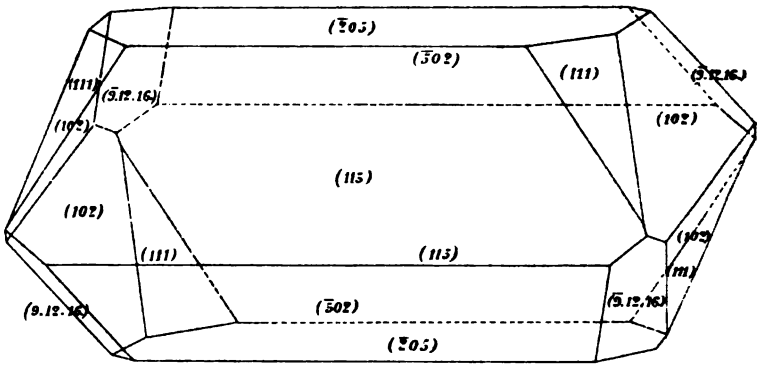
	Gefunden			Berechnet für $C_{16}H_{15}ON$
	I	II	III	
Mol.	250	241	206	237

Was die Löslichkeit in den gebräuchlichen Mitteln anbetrifft, so nehmen Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Eisessig bereits in der Kälte die Verbindung leicht auf.

In Alkali löst sich das Oxim nicht.

Obwohl Syn- und Antioxim in ihrer Löslichkeit nicht viel differieren, ist doch das früher beschriebene Synoxim durchwegs schwerer löslich, als sein Isomeres. Besonders gut zeigte sich das in Gasolin. Das neue Oxim (Fp. 134°) ist darin in der Kälte schwer, in der Hitze leicht löslich und kristallisiert beim Erkalten aus der heißen Lösung wieder aus. Delacre's Oxim löst sich dagegen bereits in der Kälte in Gasolin leicht auf und scheidet sich erst beim Verdunsten der Lösung ab.

Aus der Mutterlauge von diesem Oxim scheidet sich nach längerem Stehen noch eine zweite Kristallisation ab, aus der man in der beschriebenen Weise noch eine weitere Menge Oxim vom Schmelzpunkte 134° gewinnen kann. Die Mutterlaugen hievon liefern zuweilen noch kleine Mengen des Oxims vom Schmelzpunkte 78°.



Herr R. Schröder hatte die Liebenswürdigkeit, das aus Äther umkristallisierte Syn-Dypnonoxim im mineralogisch-geologischen Institute der Universität Erlangen zu messen. Das Kristallsystem ist monoklin:

$$a : b : c = 0{\cdot}87711 : 1 : 0{\cdot}86656,$$

$$\sphericalangle \beta = 76° 50'.$$

$$-P = (111)$$
$$+{}^4/_3 P {}^3/_4 = (\bar{9}.12.16.)$$
$$-5P\infty = (115)$$
$$+{}^2/_5 P\infty = (\bar{2}05)$$
$$+{}^5/_2 P\infty = (\bar{5}02)$$
$$2P\infty = (102).$$

Es sei mir gestattet, Herrn R. Schröder auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Antidypnonoxim.

Dies von Delacre bereits 1890 entdeckte Oxim erhielt dieser Forscher, indem er 22 *g* Dypnon in eine Lösung von 7 *g* salzsaurem Hydroxylamin und 2·3 *g* Natrium in absolutem Alkohol eintrug und diese Flüssigkeit 10 Tage stehen ließ. Dann wurde der Alkohol abdestilliert und der Rückstand zur Kristallisation gestellt, wobei man hauptsächlich Antioxim erhält.

In 1 bis 2 Stunden kann man aber, wie wir fanden, dieses Oxim auf zweierlei Weise darstellen.

1. Indem man das Synoxim vom Schmelzpunkte 134° in der zehnfachen Menge konzentrierter Schwefelsäure gelöst, eine Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Gießt man dann diese Lösung in Wasser, so scheidet sich in quantitativer Ausbeute das isomere Oxim ab.

2. 2·2 *g* Dypnon wurden mit einer alkoholischen Lösung von 0·72 *g* salzsaurem Hydroxylamin und 2·2 *g* Ätzkali versetzt. Die Flüssigkeit erwärmte sich und wurde noch 1 bis 2 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nachdem dann der Alkohol zum größten Teil abdestilliert war, schied sich auf Zusatz von Wasser zum Rückstande das Oxim aus. Es wurde mit Äther aufgenommen, die ätherische Lösung getrocknet und verdunstet. So hinterbleibt das Oxim in feinen, weißen, büschelförmig vereinigten Nädelchen. Durch mehrmaliges Umkristallieren aus verdünntem Alkohol wird es völlig gereinigt und zeigt dann einen Schmelzpunkt von 78°, während Delacre 75° angab. Die Ausbeute ist fast quantitativ. Analyse und Molekulargewichtsbestimmung bestätigen die angenommene Formel:

0·1329 *g* Substanz gaben 0·394 *g* CO_2 und 0·077 *g* H_2O.
0·1728 *g* Substanz gaben 9·2 cm^3 N bei 746 *mm* und 20° C.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{15}ON$
C	80·86	81·00
H	6·49	6·3
N	6·09	5·9

Das Molekulargewicht wurde nach der Siedemethode in Äther als Lösungsmittel bestimmt.

Angewendet 15 *g* Äther (K = 21·6):

I. 0·1095 *g* Substanz erhöhten den Siedepunkt um 0·065° (0·73% Lös.)
II. 0·2606 *g* » » » » » 0·135° (1·74% »)
III. 0·4036 *g* » » » » » 0·27° (2·69% »)

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_{16}H_{15}ON$
	I.	II.	III.	
Mol.	243	278	215	237

Es kann also kein Zweifel an der Isomerie des Oxims von Delacre mit unserem mehr obwalten.

Wie schon erwähnt, ist dieses Oxim von Delacre durchweg leichter löslich als das vom Schmelzpunkte 134°. Von Alkohol, Benzol, Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Eisessig wird es schon in der Kälte leicht aufgenommen. In Alkali ist das Oxim unlöslich, auch von verdünnten Säuren wird es nicht gelöst.

Acetylderivat des Syn-Dypnonoxims.

2 *g* Oxim wurden mit 5 *g* frisch destilliertem Essigsäureanhydrid übergossen und ein Tropfen konzentrierte Schwefelsäure zu dem Gemisch gegeben. Nach mehrstündigem Stehen gab man Wasser zu und neutralisierte mit Soda. Das gebildete

Oxim wurde ausgeäthert und der Äther verdampft. Es hinterblieb ein bald erstarrendes Öl, das sich aus Eisessig umkristallisieren ließ, wenn man die Lösung nicht zu lange erhitzte. Die Analyse ergab Zahlen, die auf das erwartete Acetylderivat stimmten.

0·1896 *g* Substanz gaben 8·4 *cm*³ N bei 749 *mm* und 20° C.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{18}H_{17}O_2N$
N	5·01	5·00

Das Acetylderivat bildet feine, radial angeordnete Nädelchen vom Schmelzpunkte 74°. In Benzol, Eisessig, Essigäther und Schwefelkohlenstoff lösen sie sich in der Kälte momentan in Alkohol und Äther leicht auf. Ligroin nimmt in der Kälte eine mäßige Menge, in der Wärme mehr auf und scheidet die Verbindung beim Erkalten kristallisiert wieder ab. Es dürfte das beste Kristallisationsmittel für den Körper sein.

Durch Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge wird das Acetylderivat wieder zum Oxim vom Schmelzpunkte 128° verseift.

Einwirkung von Phenylcyanat auf Syn-Dypnonoxim.

1·2 *g* Oxim wurden mit 0·6 *g* Phenylcyanat und 5 *g* Benzol gelinde erwärmt. Beim Erkalten schieden sich schöne weiße Kriställchen ab, welche bei 149 bis 150° schmolzen und sich dabei zersetzten.

0·2196 *g* Substanz gaben 0·6246 *g* CO_2 und 0·114 *g* H_2O.
0·2129 *g* Substanz gaben 15·6 *cm*³ N bei 734 *mm* und 20° C.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{33}H_{20}O_2N_2$
C	77·57	77·5
H	5·8	5·6
N	8·08	7·9

Die Verbindung ist ziemlich leicht löslich in Benzol, schwerer in Ligroin, sehr schwer in Alkohol und Äther.

Reduktion des Syn-Dypnonoxims mit Natrium und Alkohol.

3 *g* Dypnonoxim in 20 *g* absolutem Alkohol gelöst, wurden nach und nach mit 3 *g* metallischem Natrium in kleinen Stückchen versetzt und solange gekocht, bis alles Natrium verschwunden war. Dann wurde mit Wasser versetzt, abgekühlt, angesäuert und der Alkohol abdestilliert. Aus der sauren Flüssigkeit wurde die Base durch Alkali in Freiheit gesetzt und mit Äther aufgenommen. Sie hinterblieb als ein rötliches Öl, das in Berührung mit konzentrierter Salzsäure zu einem Chlorhydrat erstarrt. Letzteres wurde aus verdünnter Salzsäure bis zum konstanten Schmelzpunkte umkristallisiert.

Da auf diesem Wege die Ausbeute an Amin zu wünschen übrig ließ, wurde die Reduktion mit Natrium und Amylalkohol vorgenommen. 10 *g* Oxim in 150 *g* Amylalkohol gelöst, wurden tropfenweise zu einem siedenden Gemisch von 10 *g* Natrium in 50 *g* Amylalkohol zufließen lassen. Nachdem alles Natrium verbraucht war, kamen nach und nach nochmals 10 *g* Natrium in die siedende Flüssigkeit, die noch etwa 2 Stunden gekocht wurde. Nun wurde mit Wasser versetzt und Salzsäure zugegeben. Da das Chlorhydrat des Amins im Amylalkohol verblieb, wurde dieser im Ölbade abdestilliert und das zurückbleibende, feste, salzsaure Amin durch Ausziehen mit Äther vom Amylalkohol befreit. Aus 10 *g* Oxim waren aber nur 2 *g* salzsaures Amin gebildet worden. Die Analyse des Chlorhydrats ergab Werte, die auf das ungesättigte Amin stimmten.

I. 0·1897 *g* Substanz gaben 9·3 cm^3 N bei 739 *mm* und 20° C.
0·1627 *g* Substanz gaben 0·4417 *g* CO_2 und 0·1054 *g* H_2O.
0·2011 *g* Substanz gaben 0·1093 *g* AgCl.

II. 0·1426 *g* Substanz gaben 6·9 cm^3 N bei 741 *mm* und 21° C.
0·1834 *g* Substanz gaben 0·4984 *g* CO_2 und 0·1112 *g* H_2O.
0·1495 *g* Substanz gaben 0·0802 *g* AgCl.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_{16}H_{15}NH_2.HCl$
C	74·05	74·10	74·13
H	7·25	7·10	6·94
N	5·6	5·54	5·4
Cl	13·44	13·28	13·71

Pikrat des 1-3-Diphenyl-3-Methylallylamins.

0·5 *g* salzsaures Amin, in 50 *cm*³ Wasser gelöst, wurden mit einer Lösung von 1 *g* Pikrinsäure in 200 *cm*³ Wasser in der Kälte vermischt. Sofort schieden sich schöne gelbe Kristalle aus, die aus verdünntem Alkohol bis zum konstanten Schmelzpunkt umkristallisiert wurden.

I. 0·2122 *g* Substanz gaben 24·3 *cm*³ N bei 729 *mm* und 23° C.
II. 0·1869 *g* Substanz gaben 21·5 *cm*³ N bei 743 *mm* und 21° C.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_{16}H_{15}NH_2.HOC_6H_2(NO_2)_3$
N	12·36	12·45	12·38

Das Pikrat des Amins zeigt in reinem Zustande einen Schmelzpunkt von 191°. Es ist leicht löslich in Alkohol heißem Wasser und Eisessig, unlöslich in Äther und Benzol.

Platinchlorwasserstoffsaures 1-3-Diphenyl-3-Methylallylamin.

0·3 *g* salzsaures Amin wurden in Wasser gelöst und mit 0·6 *g* Platinchlorid in wässeriger Flüssigkeit versetzt. Sofort entstand ein gelber Niederschlag, der aus verdünntem Alkohol kristallisiert wurde. In reinem Zustande schmilzt das Platindoppelsalz bei 198°.

0·0956 *g* Substanz gaben 0·0219 *g* Pt.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für
		$[C_{16}H_{15}NH_2]_2H_2PtCl_6$
Pt	22·59	22·79

Auch mit Goldchlorid gibt die Lösung des salzsauren Amins einen Niederschlag.

Beckmann'sche Umlagerung des Syn-Dypnonoxims mit Phosphorpentachlorid.

Um zum Anilid zu gelangen, lagert man am besten in ätherischer Lösung mit Phosphorpentachlorid um: 5 *g* Oxim wurden in 50 cm^3 absolutem Äther gelöst und in die filtrierte Flüssigkeit Phosphorpentachlorid in kleinen Portionen allmählich eingetragen. Nach jedem Zusatz tritt Gasentwicklung unter Erwärmung ein und bald scheidet sich ein weißes Pulver, vermutlich das Chlorhydrat des Oxims, ab. Wenn man etwa die Hälfte der nötigen Menge Phosphorpentachlorid eingetragen hat, beginnt bei weiterem Zusatz von Chlorid der weiße Körper zu verschwinden und einem gelben Platz zu machen. Als kein Phosphorpentachlorid mehr verschwand, war die Reaktion beendet und nach kurzem Stehen wurde die Reaktionsmasse mit Eiswasser zersetzt. Unter heftiger Reaktion verschwanden die Chloride und in der ätherischen Lösung hinterblieb das Anilid. Nachdem die ätherische Lösung gewaschen und getrocknet war, wurde sie verdunstet. Der weiße, noch etwas grünlich gefärbte Rückstand wurde mehrmals aus verdünntem Alkohol, zuletzt aus Benzol-Ligroin umkristallisiert. So entstanden schneeweiße, glänzende, feine Nädelchen vom Schmelzpunkte 121°. Die Analysen ergaben die gleiche Zusammensetzung wie das Oxim.

I. 0·1727 *g* Substanz gaben 0·5095 *g* CO_2 und 0·0995 *g* H_2O.
0·1927 *g* Substanz gaben 10·1 cm^3 N bei 740 *mm* und 20° C.

II. 0·1886 *g* Substanz gaben 0·5617 *g* CO_2 und 0·1063 *g* H_2O.
0·1549 *g* Substanz gaben 8·4 cm^3 N bei 738 *mm* und 18° C.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{16}H_{15}ON$
	I	II	
C	80·5	81·21	81·00
H	6·46	6·30	6·30
N	5·98	6·07	5·90

Das Anilid ist in Alkohol, Äther, Benzol, Eisessig und Chloroform bereits in der Kälte leicht löslich. Gasolin löst in der Kälte schwer, in der Wärme besser und kann als Kristallisationsmittel dienen. Auch aus Schwefelkohlenstoff, der in der Kälte mäßig leicht, in der Hitze leicht löst, kann man den Körper umkristallisieren.

Wie bei gewöhnlicher Temperatur verläuft diese Umlagerung auch unter Nullgrad, nur wesentlich langsamer.

Das Anilid zeigt sehr schön die Tafel'sche Reaktion. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich farblos. Gibt man ein Körnchen Bichromat zu und schüttelt um, so entsteht eine rosenrote Färbung, welche in der Ruhe rasch verschwindet und beim Schütteln immer wieder entsteht.

Spaltung des Anilids.

Um die Konfiguration des Anilids zu beweisen, wurde es mit konzentrierter Salzsäure gespalten.

1 *g* Anilid wurde mit 5 g konzentrierter Salzsäure 4 Stunden im Rohre auf 150° erhitzt. Dann wurde der Röhreninhalt mit Wasser verdünnt, ausgeäthert und die ätherische Lösung nach dem Trocknen verdampft. Benzoesäure konnte nicht nachgewiesen werden, aber auch die zu erwartende Säure konnte bisher nicht in reinem Zustande isoliert werden, da sie mit Produkten verunreinigt war, die durch Anlagerung von Salzsäure an die doppelte Bindung entstanden sind.

Zur Isolierung der Base wurde das Reaktionsprodukt alkalisch gemacht und mit Wasserdampf destilliert. Dem Destillat konnten mit Äther zirka 0·4 bis 0·5 *g* einer Base entzogen werden, welche durch die Chlorkalkprobe und durch die Überführung in ein Acetat, das den Schmelzpunkt 112° zeigte, als Anilin erkannt wurde.

Damit dürfte bewiesen sein, daß die angenommene Konfiguration dem Oxime wirklich zukommt, d. h., daß die Hydroxylgruppe und die Phenylgruppe sich räumlich am nächsten sind.

Während das Syn-Dypnonoxim vom Schmelzpunkte 134° eine recht große Reaktionsfähigkeit zeigte, war es bei seinem Isomeren meist nicht möglich, analoge Derivate zu erhalten.

Zunächst versagte die Beckmann'sche Umlagerung, Phosphorpentachlorid blieb ohne Einwirkung, als es in die kalte und in die siedende ätherische Lösung eingetragen wurde. Selbst ein Gemisch von Phosphoroxychlorid und Phosphorpentachlorid war nicht im stande, das Oxim vom Schmelzpunkte 78° beim Siedepunkte des Oxychlorids umzulagern. Zur Spaltung mit Salzsäure wurden 1 *g* Oxim mit 10 *g* konzentrierter Salzsäure im Rohre 6 Stunden auf 180° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasserdämpfen destilliert, wobei Benzoesäure in beträchtlicher Menge überging.

Als 1 *g* Dypnon analog behandelt wurde, konnte ebenfalls Benzoesäure, wenn auch in geringerer Menge, nachgewiesen werden.

Phenylcyanat, in analoger Weise zur Einwirkung gebracht, wie beim isomeren Oxime, erzeugte kein Urethan.

Ein Acetylderivat des Antidypnonoxims entstand selbst dann nicht, als es mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat in der Bombe erhitzt wurde.

Über 2-Benzoylfluoren[1] und über Reten

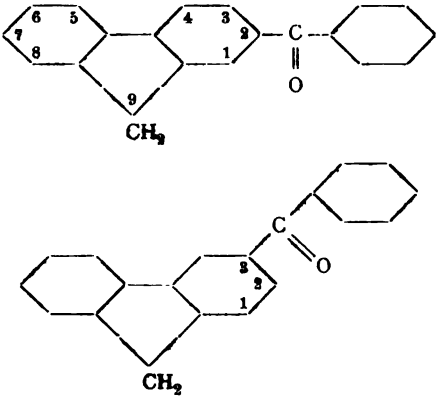
von

Dr. **Max Fortner.**

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 3. März 1904.)

Vor kurzem habe ich durch Kondensation von Fluoren mit Benzoylchlorid unter dem Einfluß von Aluminiumchlorid[2] einen Körper dargestellt, der, wie zu erwarten war, die Zusammensetzung $C_{20}H_{14}O$ besitzt und dem mit Rücksicht auf die erfahrungsgemäß bei solchen Kondensationen bevorzugte Parastellung eine der beiden Strukturformeln



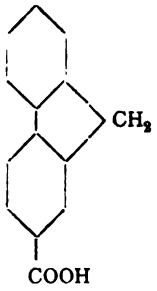
zugeschrieben worden ist.

---

[1] Ich habe in meiner früheren Abhandlung über das Benzoylfluoren die lung irrtümlicherweise mit dem der Methylengruppe benachbarten Kohlenstoffatom begonnen. Der Irrtum kam dadurch zustande, daß Beilstein die von äbe aus Diphensäure dargestellte, nach der neuen Nomenklatur als Fluorenoncarbonsäure (4) zu bezeichnende Säure mit der Ziffer (5) versieht.

[2] Monatshefte für Chemie, *23*, 921 (1902).

Ich habe mich nun bemüht, zwischen diesen beiden in Betracht kommenden Formeln die Entscheidung zu treffen und bin hiebei von folgender Überlegung ausgegangen. Für das von Straßburger[1] dargestellte Mononitrofluoren ist durch die Untersuchung des genannten Forschers, ferner durch G. Schultz[2] und Anschütz[3] die Parastellung der Nitrogruppe zur Diphenylbindung vollkommen sichergestellt. Dieses Nitrofluoren sollte amidiert und nach Sandmeyer in Cyanfluoren umgewandelt werden, das bei der Verseifung eine Säure von der Struktur



liefern mußte, die in üblicher Weise als Fluorencarbonsäure (2) bezeichnet wird. Das Chlorid dieser Säure mit Benzol und Aluminiumchlorid kondensiert, muß dann ein Benzoylfluoren liefern, das mit dem von mir früher beschriebenen identisch oder von demselben sich unterscheiden mußte. Im ersten Falle wäre die Struktur meines Benzoylfluorens direkt erwiesen, im zweiten mit großer Wahrscheinlichkeit festgestellt. Bei der Durchführung des dem eben skizzierten Gedankengange entsprechenden Prozesse gelangte ich in der Tat zu einem mit dem früher beschriebenen Benzoylfluoren durchaus in allen Eigenschaften übereinstimmenden Körper, was auch noch durch Vergleichung der Hydrazone aus dem auf beiden Wegen dargestellten Präparate kontrolliert worden ist. Auch die Oxydation des Benzoylfluorens aus Nitrofluoren lieferte dasselbe Benzoylfluorenon, wie jenes aus Benzoylchlorid und Fluoren gewonnene.

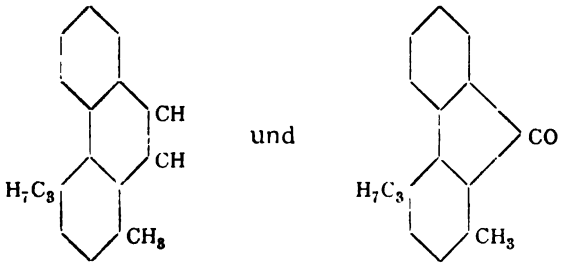
[1] Berl. Ber., *16*, 2347 (1883); Berl. Ber., *17*, 107 (1884); Barbier, Ann. Chim. Phys., V, *7*, 497.

[2] Annalen, *203*, 99 (1880).

[3] Berl. Ber., IX, 1404.

Vor etwa drei Monaten haben Goldschmiedt und Lipschitz[1] eine durch Kondensation von Phtalsäure mit Fluoren vermittels Aluminiumchlorid gewonnene Fluorenoylbenzoësäure beschrieben, die bei der Destillation mit Zinkstaub dasselbe Benzylfluoren geliefert hat, wie das von Goldschmiedt[2] aus Fluoren, Zinkstaub und Benzylchlorid dargestellte und das von mir beschriebene Benzoylfluoren. Durch die Stellungsermittlung des letzteren ist daher auch die Struktur der von den genannten Autoren dargestellten Körper sichergestellt.

Die Fluorencarbonsäure (2) hat aber abgesehen davon noch ein weiteres Interesse. Sie liefert nämlich bei der Oxydation eine Fluorenoncarbonsäure, von der ich durch direkten Vergleich zeigen konnte, daß sie identisch ist mit jener, welche Bamberger und Hooker[3] bei ihren schönen Untersuchungen über das Reten aus diesem Kohlenwasserstoff erhalten haben. Die genannten Forscher haben bekanntlich in einwandfreier Weise dargetan, daß das Reten Methylisopropylphenanthren ist. Bezüglich der Stellung der Seitenketten ist nichts ermittelt worden. Indem sie für das Reten beziehungsweise Retenketon die Formeln



schreiben, sagen sie in einer Fußnote[4]: »Daß die Methyl- und die Isopropylgruppe in einem Benzolkern, und zwar in Parastellung sich befinden, ist nicht bewiesen, wegen der Häufigkeit dieser Kombination aber wahrscheinlich.«

[1] Berl. Ber., *36*, 4034 (1903).
[2] Monatshefte für Chemie, *2*, 443 (1881).
[3] Annalen, *229*, 158 (1885).
[4] Annalen, *229*, 114 (1885).

Trotzdem sind vielfach obige Formeln als feststehende akzeptiert worden, so auch in Beilsteins Handbuch.

Durch die Identifizierung der Fluorenoncarbonsäure aus Reten mit jener aus 2-Nitrofluoren ist aber der Beweis erbracht, daß eine der Seitenketten des Retens in Parastellung zur Diphenylbindung im Phenanthrenkern steht, daß daher Methyl und Isopropyl nicht, wie angenommen worden ist, in Parastellung zueinander sein können.

Daß die von Bamberger und Hooker als wahrscheinlich bezeichnete Strukturformel des Retens nicht richtig sein könne, konnte man schon behaupten, seitdem Gräbe und Aubin[1] die Fluorenoncarbonsäure (4) dargestellt haben, da ja die Bamberger-Hooker'sche Säure entweder mit dieser oder der Fluorenoncarbonsäure (1) aus Fluoranthen[2] (Idryl) identisch hätte sein müssen. Mit Rücksicht auf diesen Umstand ist sie wohl auch von Roscoe[3] und einigen weiteren Autoren als *p*-Diphenylenketoncarbonsäure, die Parastellung also entweder auf die Diphenylbindung oder die Ketogruppe bezogen, bezeichnet worden. Ich bin gegenwärtig damit beschäftigt, die Stellung der zweiten Seitenkette des Retens zu studieren, was auch wegen der Beziehung des Retens zu den Harzen, insbesondere der Abietinsäure von Interesse ist.

2-Cyanfluoren.

Fluoren wurde nach den Angaben Diehls[4] zu 2-Nitrofluoren nitriert und mit Zinkstaub und Chlorcalcium in alkoholischer Lösung zu 2-Aminofluoren reduziert. Das ebenfalls nach Angaben Diehls dargestellte, sehr beständige Fluoren-

[1] Berl. Ber., *20*, 845 (1887); Annalen, *247*, 257 (1888); Götz, Monatshefte für Chemie, *23*, 27 (1902).

[2] Fittig und Gebhard, Annalen, *193*, 149 (1878); Fittig und Liepmann, Annalen, *200*, 6 (1880); Goldschmiedt, Monatshefte für Chemie, *23*, 886 (1902).

[3] Roscoe-Schorlemmer, Ausführliches Lehrbuch der Chemie, Band V, p. 394.

[4] Berl. Ber., *34*, 1758 (1901).

2-diazoniumchlorid wurde nun behufs Ersatz der Diazogruppe gegen Cyan nach Sandmeyers Methode weiter behandelt. Es werden hiebei bessere Ausbeuten an Cyanfluoren erzielt, wenn man in kleineren Portionen arbeitet. Die Diazotierung von 2-Aminofluoren verläuft nahezu quantitativ und es empfiehlt sich daher, 10 *g* Aminofluoren zu diazotieren und die so erhaltene Diazolösung, aus der sich beim Abkühlen das Diazoniumchlorid abscheidet, gleich weiter zu verwenden, indem man sie in eine klare Lösung von 22 *g* $CuSO_4$, 24 *g* KCN in 150 cm^3 Wasser, welche bis auf Siedetemperatur gebracht ist, unter kräftigem Schütteln langsam (etwa im Verlaufe einer halben Stunde) einträgt. Bei jedesmaligem Eintragen entsteht ein hellbraun gefärbter voluminöser Niederschlag, der die Kupferdoppelverbindung repräsentiert und sich erst bei kräftigem Umschütteln unter stürmischer Stickstoffentwicklung in ein dunkelgefärbtes Öl zersetzt, das durch die Gasentwicklung an der Oberfläche der siedenden Flüssigkeit gehalten wird. (Es ist am besten auf dem Drahtnetz über freier Flamme zu erhitzen, da Wasserbadtemperatur bei Anwendung größerer Mengen nicht hinreicht.) Die Kupferdoppelverbindung ist sehr beständig und zersetzt sich erst bei einer oberhalb 95° liegenden Temperatur. Nachdem alles eingetragen ist, wird noch kurze Zeit gekocht. Beim Abkühlen erstarrt das Öl zu einem festen Kuchen. Derselbe wird pulverisiert und mehrmals mit Äther ausgezogen. Die ätherische Lösung scheidet beim Verdunsten meistens zunächst ein dunkelrot gefärbtes Öl ab, das erst nach mehrmaligem Waschen mit kleinen Äthermengen zu einem Konglomerat von kleinen rotgefärbten Nädelchen erstarrt. Aus Äther-Alkohol werden diese rein und schwach gelb gefärbt vom Schmelzpunkt 88° erhalten. Die Stickstoffbestimmung stimmte auf Cyanfluoren.

0·2123 *g* Substanz gaben 13·9 cm^3 Stickstoff, gemessen bei 18° und 738 *mm* Barometerstand.

	Berechnet für $C_{14}H_9N$	Gefunden
N	7·33	7·35

Fluorenmethylsäure (2).

Nach mehrfach variierten Versuchen wurde für die Verseifung des 2-Cyanfluorens folgendes Verfahren eingeschlagen, das die besten Ausbeuten lieferte. 5 *g* Cyanfluoren werden mit zirka 50 cm^3 konzentrierter Salzsäure (spezifisches Gewicht 1·19) in einem Druckfläschchen von etwa 200 cm^3 Rauminhalt übergossen und durch etwa 6 Stunden auf einer zwischen 140 bis 150° liegenden Temperatur gehalten. Im Verlaufe des Erhitzens setzt sich im oberen Teil des Kolbens eine reichliche Schicht von Chloramoniumkrystallen an, während der Kolbeninhalt sich klärt. Nach dem Erkalten wird die Masse, die hiebei zu einem dicken Brei erstarrt ist, mit Wasser verdünnt, mit fester Soda die Säure neutralisiert, einige Minuten gut durchgeschüttelt und sodann vom ungelöst gebliebenen abfiltriert. Auf Zusatz von Salzsäure scheidet sich die Säure in weißen voluminösen Flocken ab. Dieselben sind in kochendem Alkohol schwer löslich, leichter in kochendem Eisessig, aus dem sie sich beim Erkalten in winzigen Nädelchen abscheiden. Oberhalb 260° beginnen sie unter teilweiser Zersetzung zu sublimieren. Das Sublimat besteht aus strahlig angeordneten, feinen weißen Nadeln. Die Säure löst sich leicht in Ammoniak, Soda und Lauge und wird daraus durch Säuren wiedergefällt. Eine Titration mit $^1/_{10}$normaler Kalilauge gab folgenden Wert:

0·2786 *g* Säure, in Alkohol suspendiert, verbrauchten 13·2 cm^3 $^1/_{10}$normaler KOH gegen 13·27 cm^3 $^1/_{10}$normaler KOH des berechneten Wertes.

Man kann auch das nach der Sandmeyer'schen Reaktion erhaltene unreine Produkt (das zu einem festen Kuchen erstarrte Öl) direkt zur Verseifung verwenden. In diesem Falle ist es jedoch nötig, nach beendigter Verseifung den Kolbeninhalt mehreremale mit Sodalösung gut durchzuschütteln, da der Rückstand die Fluorencarbonsäure hartnäckig festhält. Erwärmen mit Sodalösung ist zu vermeiden, denn die gelöste Säure ist in solchem Falle stets gefärbt und die Färbung schwierig zu entfernen.

Das Silbersalz $C_{13}H_9.COOAg$ fällt aus der Lösung des Ammonsalzes mit Silbernitrat als weißer flockiger, außer-

ordentlich lichtbeständiger Niederschlag, der sich in kochendem Wasser nur in sehr geringer Menge löst.

0·2315 *g* Substanz gaben 0·0786 *g* Ag.

	Berechnet für $C_{14}H_9O_2Ag$	Gefunden
Ag	34·07	33·95

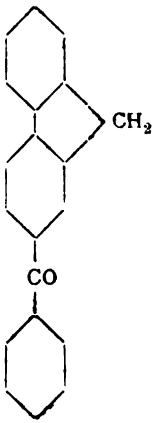
Der Methylester $C_{13}H_9COOCH_3$ wird erhalten, indem man die Säure mittels Thionylchlorid in das Chlorid überführt, das überschüssige Thionylchlorid im Vakuum absaugt und den Rückstand mit Methylalkohol übergießt. Aus Methylalkohol krystallisiert derselbe in feinen weißen Nädelchen vom Schmelzpunkt 120°. Die Methoxylbestimmung lieferte für 0·2534 *g* Substanz 0·263 *g* Jodsilber.

	Berechnet für $C_{15}H_{12}O_2$	Gefunden
OCH_3	13·84	13·73

2-Benzoylfluoren.

Das mittels Thionylchlorid dargestellte Chlorid der Fluorencarbonsäure (2) wurde in trockenem Benzol gelöst und auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt. Sodann wird allmählich die dem Säurechlorid entsprechende Menge von Aluminiumchlorid eingetragen. Die ursprünglich nur schwach gefärbte Lösung färbt sich hiebei dunkelrot, indem reichlich Chlorwasserstoff sich entwickelt. Nachdem alles Aluminiumchlorid eingetragen ist, wird noch kurze Zeit im Sieden erhalten und sodann erkalten gelassen. Die dunkelbraunrote Masse, die sich am Boden des Kolbens festgesetzt hat, wird nun mit Wasser zersetzt, das ausgeschiedene Aluminiumhydroxyd durch Salzsäure in Lösung gebracht und die wässerige Schicht vom Benzol im Scheidetrichter getrennt. Aus dem Benzol krystallisiert beim Verdunsten desselben ein Körper, der im Aussehen, Schmelzpunkt und der Schwefelsäurereaktion vollkommen mit dem aus Benzoylchlorid, Fluoren und Aluminiumchlorid gewonnenen übereinstimmte. Der Schmelzpunkt wurde bei 126° gefunden. Eine Mischung der beiden auf verschiedenen

Wegen erhaltenen Substanzen ergab keine Änderung. Auch das Hydrazon des zuletzt erhaltenen Benzoylfluorens erwies sich als identisch mit dem früher dargestellten. Zur noch genaueren Feststellung der Identität beider Benzoylfluorene wurde mit Natriumpyrochromat in Eisessiglösung in der bereits beschriebenen Weise zum Benzoylfluorenon oxydiert. Auch hier konnte die Identität durch den Schmelzpunkt, Schwerlöslichkeit in Alkohol und Farbenreaktion mit konzentrierter Schwefelsäure festgestellt werden. Benzoylfluoren aus Fluoren, Benzoylchlorid und Aluminiumchlorid ist daher als 2-Benzoylfluoren anzusprechen, entsprechend der folgenden Formel:



Bei der Zinkstaubdestillation des Benzoylfluorens entsteht, wie schon beschrieben[1], Benzylfluoren, welches mit dem von Goldschmiedt[2] durch Kondensation von Fluoren und Benzylchlorid mit Zinkstaub erhaltenen identifiziert worden ist. Ebenso haben Goldschmiedt und Lipschitz[3] die aus Fluoren, Phtalsäure und Aluminiumchlorid gewonnene Fluorenoylbenzoësäure durch Zinkstaubdestillation in das Benzylfluoren überführt. Somit ist auch der Ort der Bindung der beiden letztgenannten Körper sichergestellt.

[1] Monatshefte für Chemie, *23*, 921 (1901).
[2] Monatshefte für Chemie, *2*, 443 (1881).
[3] Berl. Ber., *36*, 4034 (1903).

Diphenylenketoncarbonsäure (2).

2-Fluorencarbonsäure wurde mit der etwa zehnfachen Menge Eisessig und dreifachen Menge Natriumpyrochromat 2 Stunden gekocht. Beim Erkalten der grüngewordenen Lösung hat sich ein Teil des Oxydationsproduktes in feinen gelben Nädelchen ausgeschieden. Es wurde nun das Ganze in Wasser eingegossen, vom Abgeschiedenen abfiltriert und mit warmem Wasser gewaschen, bis das Waschwasser rein gelb abfließt. Das so erhaltene Produkt ist schwer in kochendem Alkohol löslich und kristallisiert daraus in feinen, intensiv gelben Nadeln. Dieselben stimmen vollkommen überein mit der von Bamberger beschriebenen Diphenylenketonmonocarbonsäure[1]: Schwerlöslichkeit in kochendem Alkohol, Sublimieren zu einem Gewirr feiner gelber Nadeln beim Erhitzen über 275°, Bildung eines Oxims. Bamberger erhielt diese Säure bei der Destillation von diphenylenketondicarbonsaurem Silber, sowie bei der Destillation der freien Säure in sehr geringer Ausbeute neben vorwiegendem Fluorenon. Ich habe mir zum Zwecke der Vergleichung nach Bamberger's Vorschrift aus Reten die Dicarbonsäure dargestellt und deren Silbersalz trocken destilliert, wendete jedoch hiebei Vakuum an. Es zeigte sich, daß in diesem Falle vorwiegend Diphenylenketonmonocarbonsäure entsteht neben geringeren Mengen von Fluorenon. Da man bei Vergleichung der beiden auf verschiedenen Wegen erhaltenen Fluorenonmonocarbonsäuren auf den so wichtigen Identifizierungsbehelf des Schmelzpunktes infolge Mangels eines solchen verzichten muß, stellte ich die Methylester beider Säuren dar und fand ihren Schmelzpunkt übereinstimmend bei 181°. Eine Mischung beider Ester bewirkte keine Änderung im Schmelzpunkt. Die Säure gibt mit konzentrierter Schwefelsäure eine Rosafärbung, die beim Erhitzen in Gelb übergeht.

Methylester der Diphenylenketoncarbonsäure (2) $C_{13}H_7OCOOCH_3$. Die Säure wurde in Thionylchlorid gelöst, das berschüssige Thionylchlorid durch Evakuieren entfernt und ler Rückstand mit Methylalkohol übergossen. Die Umsetzung les Chlorides in den Methylester geht mit einer selbst beim Erwärmen kaum wahrnehmbaren Reaktion vor sich. Der Ester

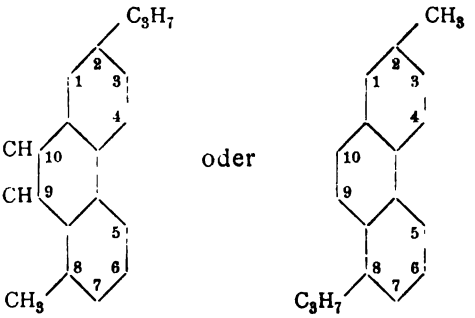
[1] Annalen, *229*, 158 (1885).

ist in Methylalkohol ziemlich schwer löslich und krystallisiert daraus in glitzernden gelben Nädelchen, die heller gefärbt sind als die Säure und bei 181° schmelzen, nachdem sie bei 177° erweicht sind. Bei der Methoxylbestimmung gaben 0·1272 *g* Substanz 0·1257 *g* Jodsilber, entsprechend der Formel $C_{15}H_{10}O_3$.

	Berechnet	Gefunden
OCH_3.....	13·03	12·97

Zur Struktur des Retens.

Trägt man der nunmehr erwiesenen Tatsache Rechnung, daß eine Seitenkette im Reten in *p*-Stellung zur Diphenylbindung des Phenanthrenkernes steht, so ergeben sich bezüglich der zweiten Substitutionsstelle nachstehende Erwägungen: Nach den Versuchen von Bamberger und Hooker ist die Diphenylenketondicarbonsäure aus Reten keine Orthoverbindung, da sie kein Anhydrid bildet, denn sie gibt nicht die Fluoresceinreaktion, hingegen tritt diese Reaktion bei der aus der zweibasischen Ketonsäure in der Kalischmelze entstehenden Diphenyltricarbonsäure ein, ein Befund, aus welchem Bamberger und Hooker für eine Substitutionsstelle eine der Ketogruppe benachbarte abgeleitet haben. Bestätigen sich diese beiden Angaben bezüglich der Anhydridbildung, so wäre es daher ausgeschlossen, daß sich beide Substituenten in demselben Benzolkerne befinden und die Struktur des Retens müßte dann einer der beiden nachstehenden Formulierungen entsprechen:



Mit dem Studium dieser Frage bin ich gegenwärtig beschäftigt, weshalb ich das Ersuchen stelle, mir für die nächste Zeit das bezügliche Arbeitsgebiet zu überlassen.

Die Kohlehydrate des Serumglobulins

(II. Mitteilung[1])

von

Dr. med. et phil. **Leo Langstein.**

(Ausgeführt mit Subvention der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften in Wien.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 3. März 1904.)

I. Einleitung.

In der ersten Mitteilung über diesen Gegenstand hatte ich von Versuchen berichtet, die die Charakterisierung der aus Blutglobulin abspaltbaren reduzierenden Monosen bezweckten. Sicher identifiziert wurden die Glukose und ein Aminozucker von unbekannter Konstitution, während darüber, ob die nachgewiesene Fruktose präformiert war, nichts Sicheres ausgesagt werden konnte. Ebensowenig ließen sich genauere Daten über die Natur sicher vorhandener Kohlehydratsäuren geben.

Bezweckten die im folgenden mitzuteilenden Versuche[2] auch in erster Linie die Charakterisierung des aus Blutglobulin abspaltbaren polymeren, nicht reduzierenden Kohlehydrates,

[1] Die I. Mitteilung ist in den Monatsheften. Vorgelegt in der Sitzung am 7. Mai 1903.

[2] Dieselben wurden zum größten Teil noch im Laboratorium der medizinischen Klinik in Basel fertiggestellt und nur durch einige wenige Versuche späterhin vervollständigt. Wenn dieselben auch keineswegs abgeschlossen sind, vielmehr noch manche Frage offen gelassen wurde, deren Lösung weiterer Forschung vorbehalten bleiben muß, habe ich mich doch zu einer neuerlichen Mitteilung entschlossen: nicht nur, um mir die weitere Mitarbeit an diesem interessanten Gegenstande zu sichern, sondern auch, weil seit meiner ersten Mitteilung Tatsachen bekannt wurden, deren Erklärung die Resultate meiner Versuche zu Hilfe kommen.

so haben die Untersuchungen doch auch Ergebnisse gefördert, welche gestatten, auch bezüglich der Natur der reduzierenden Aminohexose genauere Angaben zu machen. Die Art der Bindung des Traubenzuckers an das Blutglobulin ist durch experimentelle Arbeiten, welche durch meine erste Mitteilung angeregt entstanden sind, in ein interessantes Licht gerückt worden. Es scheint danach tatsächlich, daß meine seinerzeit geäußerte Hypothese, der im Blutglobulin enthaltene Traubenzucker sei nur Transportzucker und demnach nur in lockerer chemischer Bindung mit dem Eiweiß, ihre Begründung findet; auch die Ergebnisse älterer und neuerer, von ganz anderen physiologischen Gesichtspunkten aus unternommener Arbeiten können in ähnlichem Sinne gedeutet werden. In dem letzten, nur biologischen Betrachtungen gewidmeten Abschnitt dieser Arbeit wird dies näher auseinanderzusetzen sein.

II. Zur Kenntnis des polymeren stickstoffhaltigen Kohlehydrates mit Bemerkungen über das tierische Gummi.

Zur Darstellung des polymeren Kohlehydrates aus Serumglobulin hat sich K. A. H. Mörner[1] bekanntlich der Spaltung mit siedendem Wasser bedient; ich konnte nachweisen, daß es sich auch durch über ein Jahr währende peptische Verdauung aus Bluteiweiß bildet.[2]

Bei den hier mitzuteilenden Versuchen wurden andere Methoden der Darstellung des polymeren Zuckers versucht. In erster Linie kam das durch Pavy und Weydemann[3] gegebene Verfahren in Anwendung.

Je 100 *g* Blutglobulins wurden mit einem Liter 10prozentiger Kalilauge digeriert.

---

[1] K. A. H. Mörner, Reduzierende Substanz aus dem Globulin des Blutserums. Zentralbl. f. Physiol. 7, 581.

[2] L. Langstein, Zur Kenntnis der Endprodukte der peptischen Verdauung. Hofmeisters Beiträge 1, 507.

[3] Weydemann, Über das tierische Gummi und seine Darstellbarkeit aus Eiweiß. Inaug. Diss., Marburg 1896; vergl. F. Müller, Beiträge zur Kenntnis des Murins und einiger damit verwandter Eiweißstoffe. Zeitschr. f. Biol. 42, 468.

Es hat sich als zweckmäßig erwiesen, die Kalilauge ungefähr drei bis vier Stunden auf dem Wasserbad einwirken zu lassen; man erreicht allerdings denselben Effekt, wenn man Alkali wochenlang bei gewöhnlicher Temperatur mit dem Blutglobulin in Berührung hält; aus Gründen der Zeitersparnis wurde ersterer Methode der Vorzug gegeben.

Nach dem Erkalten wurde mit Schwefelsäure neutralisiert, filtriert und auf ungefähr 150 *cm* eingedampft (bei einer 40° nicht übersteigenden Temperatur des Wasserbades). Die sich beim Eindampfen bildenden Niederschläge wurden durch Filtration entfernt. Schließlich wurde die resultierende dickflüssige Lösung unter beständigem Rühren in soviel Alkohol gegossen, daß die Konzentration desselben schließlich ungefähr 80prozentig war. Er wurde 24 Stunden in der Kälte stehen gelassen. Nach dieser Zeit hatte sich eine braune klebrige Masse an den Wänden und am Boden des Gefäßes abgesetzt, und die klare gelbbraun gefärbte alkoholische Lösung konnte von derselben abgegossen werden. Die klebrige Masse gab eine im Verhältnis zur äußerst intensiven Reaktion nach Molisch schwache Biuretreaktion. Sie wurde in wenig heißem Wasser gelöst und nochmals durch Alkohol gefällt. Nach dreimaliger Umfällung war sie vollkommen frei von Biuretreaktion gebenden Substanzen. Unmittelber nach der Fällung bestand sie aus weißgelben Flocken, die beim Filtrieren zu einer dunkelbraunen schmierigen Masse zusammenflossen und nach dem Trocknen im Exsikkator über Schwefelsäure eine braunige harzige Masse darstellten, die pulverisiert und der Analyse unterworfen wurde. Dabei zeigten die verschiedenen, jedoch nach derselben eben beschriebenen Methode dargestellten Präparate derartige Differenzen in den Analysenwerten, insbesondere im Stickstoffgehalt, daß meine ursprüngliche Meinung, es handle sich um ein einheitliches Produkt, fallen mußte. Ich verzichte auf die Wiedergabe der Analysen und bemerke nur, daß die Stickoffwerte von 7—11% variierten. Ein Präparat zeigte einen ickstoffgehalt von 5·8%.

War also auch der Stickstoffgehalt zu erheblich, als ß an eine bloße Verunreinigung des Polysacharids mit nderen stickstoffhaltigen Spaltungsprodukten des Eiweiß-

körpers gedacht werden konnte, und durch die Versuche mit Sicherheit erwiesen, daß die Muttersubstanz eines der reduzierenden Globulinzucker eine stickstoffhaltige Polyose sei, erschien es doch ausgeschlossen, durch die eingeschlagene Methodik zu einem einheitlichen Produkt zu gelangen, dessen Studium Aussicht auf Ermittlung der Konstitution des Polysacharids eröffnete.

Erfolgreicher gestalteten sich die Versuche, als ich die Methode, die S. Fränkel[1] zur Darstellung reinen Albamins aus Eiereiweiß anwandte, auf das Globulin übertrug.

Je 100 *g* reinen Blutglobulins wurden mit 50 *g* Ätzbaryts und der zu seiner Lösung erforderlichen Menge Wassers 8—14 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Erkalten wurde von dem ausgefallenen Niederschlag abfiltriert und der Baryt durch vorsichtigen Zusatz von ganz verdünnter Schwefelsäure quantitativ ausgefällt. Wenn das zu einem beträchtlichen Volumen angewachsene Filtrat weder Schwefelsäure noch Baryt enthielt, wurde demselben solange konzentrierte Bleiacetatlösung und Ammoniak zugesetzt, als noch ein dichter Niederschlag entstand. Dieser wurde nach dem Absetzen wiederholt mit stark verdünnter Ammoniaklösung dekantiert, auf der Nutsche abgesaugt, und mit ammoniakalischem, schließlich mit destilliertem Wasser gewaschen. Der Niederschlag wurde nun in Wasser aufgeschwemmt und durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Durch das Filtrat von Schwefelblei wurde solange Luft geleitet, bis auch keine Spur davon sich mit Bleiacetatpapier nachweisen ließ. Die Lösung, die nur geringe Biuretreaktion zeigte, wurde bei ganz niederer Temperatur im Vakuum konzentriert und dann in das zehnfache Volumen absoluten Alkohols unter beständigem Rühren eingetropft. Dabei fiel ein weißer Niederschlag, der abfiltriert, mit absolutem Alkohol und Äther gewaschen wurde; derselbe zeigte nur mehr eine äußerst schwache Biuretreaktion, hingegen eine äußerst intensive Reaktion nach Molisch-Udranszky.

[1] S. Fränkel, Über die Spaltungsprodukte des Eiweisses bei der Verdauung. II. Mitteilung: Über die Reindarstellung der sogenannten Kohlehydratgruppen des Eiweisses. Sitzungsbericht der kaiserl. Akademie der Wissenschaften, mathem.-naturw. Klasse, Bd. CVII, 1 Abt. IIb.

Auf dem Platinblech hinterblieben bei der Verbrennung nur geringe Mengen von Asche. Die Lösung der Substanz reduzierte nicht, wurde sie jedoch kurze Zeit mit verdünnter Salzsäure gekocht, gewann sie starke Reduktionskraft für Fehling'sche Lösung. Es unterlag demnach keinem Zweifel, daß die mit geringen Mengen Biuretreaktion gebender Körper verunreinigte Muttersubstanz eines reduzierenden Globulinzuckers vorlag. Die Eiweißcharakter tragenden Beimengungen wurden nach S. Fränkel durch Tannin abzuscheiden versucht. Zu diesem Zwecke wurde die Substanz, die äußerst hygroskopisch war, in Wasser gelöst und tropfenweise mit Tannin versetzt, solange noch ein Niederschlag entstand. Der geringe Überschuß von Tannin wurde mit essigsaurem Blei, dieses durch Schwefelwasserstoff entfernt. Anstatt dieses Verfahren ein zweitesmal zu wiederholen, habe ich die stark konzentrierte Lösung mit Schwefelsäure angesäuert und einige Tropfen konzentrierter Phosphorwolframsäurelösung zugefügt. Von dem geringen entstandenen Niederschlag wurde nach zwölfstündigem Stehen abfiltriert, der Überschuß an Phosphorwolframsäure ebenso wie die Schwefelsäure durch Baryt quantitativ ausgefällt. Die resultierende Lösung gab weder die Biuret- noch die Millon'sche Reaktion andeutungsweise, nach Konzentration derselben war erstere spurenweise wahrzunehmen. Das Polysacharid war demnach fast frei von Beimengungen und wurde durch Fällung mit Alkohol, Waschen mit absolutem Alkohol und Äther in Form eines gelblichweißen, hygroskopischen Pulvers gewonnen. Dieses schmolz nicht, zersetzte sich bei ungefähr 200° nach schnellem Erhitzen und zeigte, nach Lassaigne untersucht, stark positive Reaktion. Seine Lösung löste Kupfer in alkalischer Lösung, reduzierte dieses jedoch nicht beim Kochen. Mit verdünnter Salzsäure gekocht, reduzierte sie hinterher sowohl Fehling's als Nylander's Reagenz.

Eine kleine Menge der Substanz mit Phloroglucin und Salzsäure erhitzt, zeigte nach längerer Zeit eine schwache Rotfärbung. Ein Niederschlag bildete sich nicht. Die Reaktion auf Pentose, respektive Glykuronsäure, durch Kochen mit Orcin-Salzsäure in der gewöhnlichen Weise angestellt, fiel negativ

aus, ebenso die Ehrlich'sche Reaktion mit Dimethylamidobenzaldehyd.

Beim Schütteln der wässerigen Lösung der Substanz mit Benzoylchlorid und Alkali fiel ein gelber körniger Niederschlag aus, der nur sehr schwer in heißem Alkohol löslich, beim Erkalten aus diesem partiell ausfiel.

In kristallisiertem Zustand wurde der Benzoylester nicht erhalten. Die Stickstoff- und Kohlenstoffanalysen dreier nach derselben Methode dargestellter Präparate führte leider nicht zu Werten, die für eine bestimmte Formel sprachen.

Präparat I hatte einen Stickstoffgehalt von 6·2%
» II » » » » 6·5%
» III » » » » 5·3%

Während ich durch über ein Jahr lang währende peptische Verdauung ein polymeres Kohlehydrat aus Bluteiweiß abspalten konnte, das für die Formel eines Dihexosamins stimmende Analysenwerte gab, gelang die Darstellung eines solchen durch Alkalispaltung auf keine Weise. Die Gründe dieser Tatsache aufzuklären — Versuche über den Einfluß der peptischen und tryptischen Verdauung auf die Abspaltung eines polymeren Kohlehydrates aus Blutglobulin sind bereits im Gange — behalte ich mir für die nächste Mitteilung vor.

Die Darstellung der von Biuretreaktion gebenden Stoffen freien, durch Alkalispaltung erhältlichen Muttersubstanz des reduzierenden Kohlehydrates war mit so vielen Schwierigkeiten verknüpft und erforderte so geraume Zeit, daß für das Studium der Spaltungsprodukte nicht die gereinigte Substanz, sondern der durch Alkohol fällbare Sirup als Ausgangsmaterial gewählt wurde.

Die aus 500 *g* Blutglobulins dargestellte klebrige Masse wurde mit 300 cm^3 2·2prozentiger Salzsäure auf dem Wasserbade drei Stunden lang erhitzt. Die Lösung reduzierte dann ungefähr so stark wie eine 0·8prozentige Traubenzuckerlösung und drehte nach rechts.

Sie war bräulich gefärbt und gab eine mäßig starke Biuretreaktion.

Nach halbstündigem Kochen mit Tierkohle und Ausfällung eines Niederschlages durch 20 cm^3 konzentrierter Phosphorwolframsäurelösung wurde eine klare, nicht gefärbte Lösung erhalten, die stark reduzierte. Die Kohlehydrate wurden in der üblichen Weise als Benzoylester abgeschieden. Ein Teil derselben löste sich leicht in kaltem Alkohol, ein anderer, in diesem nicht löslich, wurde aus heißem Alkohol mehrmals umkristallisiert. Dabei resultierten schließlich einige Millimeter lange, glänzende Nadeln mit einem konstanten Schmelzpunkt von 202° (unkorr). Der Stickstoffgehalt des Präparates betrug 1·98% (nach Dumas). Sowohl der Schmelzpunkt als die Stickstoffzahl ließ demnach schließen, daß Pentabenzoylglukosamin vorlag. Damit stimmten auch Kristallform und die Löslichkeitsverhältnisse des Esters.

In meiner ersten Mitteilung konnte über die Natur der Aminohexose nichts Näheres ausgesagt werden. Gegen das Vorliegen von Glukosamin schienen der hohe Stickstoffgehalt, der zu niedrige Schmelzpunkt von 196° und die Tatsache zu sprechen, daß es mir nicht gelang, durch Oxydation des Globulins Norisozuckersäure zu erhalten. Auf Grund des hier mitgeteilten Befundes bedarf meine zuerst geäußerte Meinung wohl einer Korrektur. Daß es seinerzeit nicht gelang, Norisozuckersäure zu erkalten, erklärt sich vielleicht aus der geringen Menge im Globulin enthaltenen Glukosamins, und der seinerzeit gefundene hohe Stickstoffwert könnte ungezwungen auf Beimengung niedrig benzoylierter Ester bezogen werden.

Auch der in Alkohol lösliche Teil der Ester erwies sich, mit der Probe von Lassaigne untersucht, als stickstoffhaltig. Doch ist trotz dieses Umstandes nicht ausgeschlossen, daß in dieser Fraktion Glukosebenzoat enthalten war. Denn auch in meinen ersten Versuchen zur Aufklärung der Natur des Globulinzuckers habe ich oft nach Verseifung eines Stickstoff enthaltenden Bemoylestersyrups mit Natriumaetlylat Gärfähigkeit der reduzierenden Zuckerlösung beobachten können. Daß diese Tatsache aber nur so zu deuten ist, daß Glukosaminestern auch Glukoseester beigemengt sind und nicht etwa erst eine Bildung von Glukose aus Glukosamin durch Alkaliwirkung statthat, davon haben mich Versuche überzeugt, die ich im

Institut Emil Fischer's mit reinen Glukosaminbenzoaten anstellte. Bei der Verseifung dieser, die durch Natriumaethylat bewirkt wurde, habe ich niemals Lösungen erhalten, die auch nur eine Spur von Gärfähigkeit zeigten. Andererseits ist es außerordentlich schwierig, aus einem Gemenge von Glukose- und Glukosaminbenzoaten durch fraktionierte Lösung und Fällung mit Äther und Ligroin respektive Petroläther die verschiedenen Ester zu isolieren und dies eigentlich nur bei zufällig gelungener maximaler Benzoylirung möglich. Denn ich konnte mich überzeugen, daß die niedrig benzoylierten Glukosaminister auch partiell in Petroläther löslich sind.

Eine Zusammenfassung der Ergebnisse der Untersuchung über das polymere Kohlehydrat des Blutglobulins könnte auf Grund des Mitgeteilten folgendermaßen lauten:

Aus Serumglobulin läßt sich sowohl durch Spaltung mit Wasser, wie K. A. H. Mörner gezeigt hat, als auch durch Spaltung mit Kalilauge und Baryt eine Substanz darstellen, welche die weitgehendste Ähnlichkeit mit dem aus anderen Eiweißkörpern dargestellten Polysacharid insbesondere dem Albamin von S. Fränkel zeigt. Es unterscheidet sich jedoch von demselben durch den negativen Ausfall der Ehrlich'schen Reaktion mit Dimethylamidobenzaldehyd. Ein Spaltungsprodukt desselben ist Glukosamin.

Auf Grund der Anschauungen, die Landwehr und andere Autoren über den Begriff des sogenannten »tierischen Gummis« entwickelten, repräsentiert eigentlich auch das polymere Kohlehydrat aus Blutglobulin ein solches. In dem Aufsatze über »die Bildung von Kohlehydraten aus Eiweiß« in den Ergebnissen der Physiologie bin ich auf Grund der Kritik von Untersuchungen über das tierische Gummi zu der Konsequenz gekommen, die von Landwehr gewählte Bezeichnung »tierisches Gummi« nicht weiter zu gebrauchen, da dasjenige, wofür sie eingeführt wurde, nämlich ein stickstoffreies polymeres Kohlehydrat als Paarling eines Eiweißkörpers, bis jetzt tatsächlich nicht bekannt ist. Denn alle bisher bekannten aus Eiweißkörpern abgespaltenen Polyosen haben sich hinterher als stickstoffhaltig erwiesen, und so ist es auch mit der im Globulin gebundenen. Doch weicht diese

in einigen Punkten von den bisher bekannten, insbesondere denen der Mucine und Mukoide ab. So gibt sie nicht die Dimethylamidobenzaldehydreaktion Ehrlich's, woraus wir schließen können, daß die Glukosaminkomponente anders gebunden ist als in den Mucinen und Mukoiden. Die Tatsache, daß sich aus Blutglobulin neben Glukosamin auch Glukose abspalten läßt, sagt natürlich noch nichts darüber, ob diese auch ein Spaltungsprodukt der hier beschriebenen Polyose ist. Untersuchungen darüber sind erst im Gange. Doch legt der in den Präparaten außerordentlich wechselnde Stickstoffgehalt den Gedanken nahe, daß dieselben ein wechselndes Gemenge einer stickstoffreichen und einer stickstoffreien Substanz repräsentieren. Das ist selbstverständlich vorläufig nur eine Hypothese; vielleicht liegt auch hier der Grund für die differierenden Stickstoffwerte in demselben Moment, das Weydemann als Ursache derselben beim Mucin annimmt — »daß nämlich je nach dem Grad der Alkaliwirkung dem Mucin bald näher, bald fernerstehende, den Kohlehydratkomplex enthaltende Abbauprodukte abgespalten werden«.

Die Entscheidung bleibt dem Resultate der Untersuchung über das durch fermentative Spaltung isolierte Kohlehydrat vorbehalten.

III. Über die Bindung des Traubenzuckers im Globulin und deren physiologische Bedeutung.

Die in der ersten Arbeit über diesen Gegenstand mitgeteilte Tatsache, daß im Globulin gebundener Traubenzucker enthalten sei, wurde von Bial[1] und Blumenthal[2] bestätigt. Bial untersuchte gut ausgewaschenes Blutglobulin (10 *g* wurden mit dem hundertfachen Volumen Wassers ausgekocht, das abfiltrierte Kochwasser gab konzentriert keine Spur einer Zuckerreaktion) mit seinem kombinierten Reagenz und fand eine stark positive Reaktion. Ebenso verfuhr Blumenthal.

[1] M. Bial, Über die Verwendung der Orcin-Eisenchloridreaktion zur Untersuchung von Kohlehydraten und Eiweißkörpern. Zeitschr. f. klin. Med. 50. Bd. H. 5 und 6.

[2] Blumenthal, Verhandlungen des Vereines für innere Medizin zu Berlin, 1903 und Deutsche med. Wochenschr. 1903.

Dieser hat weiterhin Untersuchungen über das Verhalten des Blutglobulinzuckers bei gut genährten und bei phlorhizindiabetischen Tieren angestellt und gefunden, daß bei den ersteren reichlich gebundener Zucker, bei letzteren nur wenig von demselben vorhanden sei. Wenn diese Versuche, da sie nicht quantitativ, sondern nur mit Hilfe einer Farbreaktion angestellt sind, uns auch nur in oberflächlicher Weise über die physiologische Bedeutung des Globulinzuckers orientieren, erfährt doch durch sie meine seinerzeit geäußerte Hypothese, die ich einleitend erwähnte, Bedeutung.

Es lohnt aber auch der Mühe, zu zeigen, daß in der Literatur bereits eine Reihe von Versuchen vorliegt, die eine eiweißartige Bindung des Traubenzuckers wahrscheinlich machten.

Schenck[1] hat schon frühzeitig an eine eiweißartige Bindung von Blutzucker gedacht. Otto Loewi[2] hat in seinen schönen Untersuchungen über die Physiologie und Pharmakologie der Nierenfunktion — er konnte zeigen, daß bei keinem Versuch am phlorhizinvergifteten Hund durch intensivste Diurese die Ausscheidung des Zuckers irgendwie beeinflußt wird — das Wesen der Phlorhizinglykosurie dahin aufgeklärt, »daß die Nierenepithelien den Blutzucker aus seiner Bindung lösen«. Über die Art der Bindung spricht sich O. Loewi nicht weiter aus. Dafür, daß Zucker aus einer Bindung bei der Phlorhizinglykosurie freigemacht wird, sprechen auch Untersuchungen von Pavy, Brodie und Siau[3], die zeigten, daß das Durchströmen der überlebenden Niere mit Blut, dem Phlorhizin zugefügt ist, eine stärkere Zuckerabgabe durch den Harn verursacht, als der Zuckermenge im Blut entspricht.

Es ist sehr wohl möglich, daß der Zucker des Blutglobulins in keiner festeren Bindung ist als das Kristallwasser in Salzen und wir hätten dann im Globulinzucker nicht einen integrierenden Bestandteil des Eiweißmoleküls, sondern »fest gebundenen Blutzucker« zu sehen.

[1] Schenck, Pflügers Archiv, Bd. XLVII, S. 621, 1890.

[2] Otto Loewi, Archiv f. exper. Pathol. u. Pharmak., Bd. XLVIII.

[3] Pavy, Brodie und Siau, Über den Mechanismus der Phlorhizinglykosurie, Journ. of Physiol. 29, 967.

Erscheint mir diese Annahme auch am plausibelsten, so darf sie doch heute durch die vorliegenden Experimente nicht als sicher begründet angesehen werden. Es sei aber daran erinnert, daß schon vor dem Befund des aus Globulin gebundenen Traubenzuckers von einer lockeren Verbindung ehemisch-physikalischer Natur von Eiweiß mit Zucker von Schenck gesprochen wurde, der im Eiweißkoagulum trotz Auswaschens noch Zucker fand, und daß Bendix[1] ähnliche Versuche in gleicher Weise deutete.

Im Gegensatz zu dem Mitgeteilten spricht Bial — allerdings nur auf Grund von Farbreaktionsversuchen — von einer festeren Bindung der Hexose an das Albuminmolekül. Denn durch Verdauung des Blutglobulins hat er Peptone erhalten, die noch positiven Ausfall der Hexosenreaktion zeigten, also gebundenen Zucker enthielten.

Möglicherweise muß die physiologische Bedeutung der Globulinglukose auch noch in ganz anderer Richtung gesucht werden. Seegen,[2] der uns zu früh entrissene große Forscher auf dem Gebiet der Zuckerbildung im Organismus, hat in der letzten vor seinem Tode niedergelegten Arbeit berichtet, daß es seinen Bemühungen gelungen ist, aus der Leber ein völlig reines stickstoffhaltiges Kohlehydrat darzustellen, aus dem sich durch Säure Traubenzucker abspalten läßt. Wenn sich erweisen läßt, daß das polymere Kohlehydrat des Blutglobulins sich in gleicher Weise verhält, so könnten wir diese Tatsache im Sinne eines Abbaues eines Eiweißkörpers zu Traubenzucker deuten, wobei das stickstoffhaltige Kohlehydrat Seegens und die Glykoalbumosen von Simon[3] vielleicht die Zwischenprodukte darstellen.

---

[1] Bendix, Zur quantitativen Zuckerbestimmung in eiweißhaltigen Flüssigkeiten. Zentralbl. f. Stoffwechsel u. Verdauungskrankh. II, 20, 521.

[2] Seegen, Über ein in der Leber gebildetes stickstoffhaltiges Kohlehydrat, welches durch Säure in Zucker umgewandelt wird. Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wissensch. in Wien. CXII. Mai 1903.

[3] Simon, Über das Vorkommen von Glykoalbumosen in der Leber. Archiv f. exper. Pathol. u. Pharmak. Bd. 49. S. 6, 457.

Über eine Aufspaltung des Kautschukkolloidmoleküls und Umwandlung in einen zyklischen Kohlenwasserstoff

(I. Mitteilung)

von

Dr. **Rudolf Ditmar.**

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Februar 1904.)

In einer vorläufigen Mitteilung[1] besprach ich ein amorphes gelbes Produkt, welches bei der Einwirkung von konzentrierter Salpetersäure auf Rohparakautschuk entsteht. Meine Angaben wurden seither von C. Harries[2] gelegentlich seiner Kautschuknitrositarbeiten bestätigt und dahin erweitert, daß er auch nach den übrigen bei der Reaktion entstehenden Zersetzungsprodukten des Polyprenkohlenwasserstoffs forschte und auf diese Weise aus den Mutterlaugen und Waschwässern noch Oxalsäure und ein dünnflüssiges Öl isolierte. Weder C. Harries noch ich — so bemerkte ich nach meiner vorläufigen Mitteilung[3] — beobachteten die Einwirkung konzentrierter Mineralsäuren auf Kautschuk als die Ersten. Schon Berniard[4] konstatierte, daß konzentrierte Schwefelsäure und salpetrige Säure auf Kautschuk in der Kälte langsam, beim Erhitzen rasch zerstörend einwirken, Hare[5], daß sich geschmolzenes Kautschuk, mit konzentrierter Salpetersäure übergossen, entzündet; auch

---

[1] Berl. Ber., *35*, 1401 (1902).

[2] Berl. Ber., *35*, 3265 (1902).

[3] loc. cit.

[4] Journ. of Science and the Arts. Vol. 21, 19.

[5] American Journ. (Silliman) XXIV. 247.

Trommsdorff[1] schreibt über die Einwirkung der Salpetersäure auf den Kautschuk. Allein die Zersetzungsprodukte wurden nicht, wenigstens nicht eingehend studiert. Erst Schwanert[2], so berichtet C. O. Weber in seinem 1902 erschienenen Werke: »The Chemistry of India Rubber«, p. 39, glaubte aus einer Lösung des Kautschuks in Salpetersäure einen gelben Körper gefunden zu haben, der aus Stickstoff, Kohlensäure, Oxalsäure und Camphresinsäure besteht. Von dieser letzten Säure, von welcher Kachler[3] gezeigt hat, daß sie hauptsächlich aus einem Gemisch von Kampfersäure und Camphoronsäure besteht, stellte Schwanert auch das angebliche Bleisalz $C_{10}H_{11}Pb_2O_4$ dar. Ich versuchte meine Oxydationen des Polyprens wiederholt mit verschieden konzentrierter Salpetersäure und mit den verschiedensten Sorten, wie z. B. Paramaribo-Kautschuk (Guayana), Pullopinang-Kautschuk, Vahea-Kautschuk (Madagaskar) und erhielt niemals einen dem Schwanert'schen ähnlichen Reaktionsverlauf, der mich auf eine stickstoffreie zwei- oder dreibasische Säure nach Art der Kampfer- oder Camphoronsäure geführt hätte. Ich erhalte aus allen mir zur Verfügung gestandenen Kautschuksortenlösungen in Salpetersäure durch Fällen mit Wasser eine je nach der Sorte mehr oder weniger verunreinigte einwertige, einbasische, stickstoffhaltige Säure, welche annähernd nach den Molekulargewichtsbestimmungen und Analysen der Formel $C_{10}H_{12}N_2O_6$ entspricht. Obwohl ich Identität der Reaktionen bei der Einwirkung von verschieden konzentrierter Salpetersäure (99·8%, 68%, rote, rauchende Salpetersäure) auf die verschiedensten Sorten, sowohl aus Benzollösung gereinigten Kautschuks wie direkt Rohkautschuks nachweisen konnte, nehme ich den Vorschlag C. O. Webers[4], stets die Kautschuksorte zu bezeichnen und sich bei den Untersuchungen nur der bezeichneten Sorte zu bedienen, an. Dies wurde allerdings in Schwanerts wie in den meisten älteren Arbeiten unterlassen, obwohl bis heute noch nicht feststeht, ob

---

[1] Crell's chem. Ann., 1792, Tl. I, 17.

[2] Ann., 128, p. 123.

[3] Kaiserl. Akad. d. Wissensch. Wien, 12. Juli 1877.

[4] C. O. Weber: B. *35*, 1947 (1902).

Polyprene verschiedenen botanischen Ursprungs chemisch isomer sind, wofür meine Beobachtungen allerdings aufs neue sprechen. Der einzige Unterschied im Reaktionsverlauf, den ich feststellen konnte, lag in der Zeitdauer der Reaktion, indem konzentriertere Salpetersäure die Umwandlung des Kohlenwasserstoffs in die Säure rascher vollzog, als weniger konzentrierte. Um also jeder Zweideutigkeit in der Forschung zu entgehen, bediente ich mich bei den nachfolgenden Untersuchungen stets desselben Rohparakautschuks aus der österreichisch-amerikanischen Gummifabrik, welcher höchstens zwei bis drei Jahre alt war. Das Alter des Produktes wäre bei allen wissenschaftlichen Arbeiten ebenfalls hinzuzufügen, weil es bekannt ist, daß der Polyprenkohlenwasserstoff bei längerem Liegen Sauerstoff[1] aufnimmt und gänzliche Veränderungen seinen Lösungsmitteln gegenüber annimmt.

Die Vorpräparation des Rohpara geschah ursprünglich nach C. Harries[2] durch wiederholtes Lösen in Benzol und Fällen mit Alkohol. Nachdem es sich aber später herausgestellt hatte, daß es für die Reinheit des Oxydationsproduktes gleichgültig bleibt, ob man sich dieser oder einer von mir im nachfolgenden beschriebenen Reinigungsmethode bedient, weil man aus nach beiden Methoden gereinigtem Kautschuk bei der Einwirkung mit Salpetersäure die gleiche stickstoffhaltige Säure erhält, so wurde aus Zeitersparungsrücksichten folgender Weg zur Reinigung des Rohpara eingeschlagen. Zirka 50 *g* sehr fein geschnittener Rohpara wurde in einen Literkolben mit aufgesetztem Rückflußkühler gebracht und zur Entfernung der Harze, Fette und Öle mit einem halben Liter Aceton einen Tag lang gekocht, wobei Gelbfärbung des Acetons eintrat. Nach erfolgter Extraktion wurde der Kautschuk von der Acetonlösung durch Filtration getrennt und aufs neue mit einem halben Liter Aceton einen Tag lang extrahiert. Diese Operation wurde solange fortgesetzt, bis das Aceton farblos war und beim Abdestillieren keinen Rückstand mehr hinterließ. Der so von den

---

[1] J. Spiller: Jahresb. über d. Fortschr. d. Chem. 1865. p. 575 und W. A. Miller: Chem. Soc. J. (2) III, 273.

[2] Berl. Ber., *35*, 3261 (1902).

acetonlöslichen Bestandteilen gereinigte Kautschuk wurde in gleicher Weise noch einigemale mit verdünnter Kalilauge (4·4%) extrahiert und schließlich mit destilliertem Wasser so lange extraktiv gekocht, bis auch das Wasser beim Abdestillieren keinen Rückstand mehr gab. Nun wurde der Kautschuk über Schwefelsäure im Vakuumexsikkator durch zirka 1 bis $1^1/_2$ Monate getrocknet, bis er Gewichtskonstanz zeigte und die charakteristische Braunfärbung und Durchsichtigkeit des vollkommen trockenen Kautschuks angenommen hatte, wie sie Payen[1] und andere Kolloidforscher beschrieben.

Der so erhaltene Kautschuk ist außer in den bekannten Lösungsmitteln[2], wie Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Terpentinöl, geschmolzenem Naphthalin, diversen ätherischen und fetten Ölen und den trockenen Destillationsölen des Kautschuks noch leicht löslich in geschmolzenem Paraffin, in heißem Benzaldehyd und Chinolin. Die letzten zwei neuen Lösungsmittel gelten auch für den Rohpara. Filtriert man die Paraffinschmelze über dicht gedrückte Glaswolle im Warmwassertrichter, so erhält man ein bräunliches Filtrat, aus dem man nach dem Erstarren durch Lösen der Schmelze in Aceton, Abfiltrieren im sehr fein gelöcherten, warmen Goochtiegel und einigemaliger Wiederholung des Verfahrens den Kautschuk als fein verteilte weißliche Masse recht rein erhalten kann. Aus der Benzaldehydlösung fällt der Kautschuk mit Alkohol rein weiß aus; aus der warmen Chinolinlösung scheidet er sich beim Erkalten in elastischen strukturfreien Häutchen ab, welche sich zusammenkneten lassen und längere Zeit plastisch bleiben. Die gleiche Abscheidung erfolgt durch Äther. Vielleicht ließe sich diese Erscheinung in der Kautschukindustrie verwerten.

Nach mannigfachen Oxydationsversuchen mit verschieden konzentrierter Salpetersäure erwies sich die Oxydation mit roter rauchender Salpetersäure als die am wenigsten stürmisch vor sich gehende, Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure ist entschieden zu vermeiden. 5 *g* nach oben vorpräparierter, braungetrockneter, sehr fein geschnittener Parakautschuk wurde mit

[1] Compt. rend., XXXIV, 453.

[2] Bretthauer: Dingl. Journ. B. 88. 173.

37 cm^3 roter rauchender Salpetersäure successive übergossen und im Momente der Einwirkung in sehr kaltem Wasser gekühlt. Die Reaktion verläuft unter mächtiger Entwicklung roter Stickstoffdioxyddämpfe bei derartiger Kühlung langsam regressiv, bis sie zum Stillstand gelangt. Ist noch nicht vollständige klare Lösung eingetreten, so hilft man durch vorsichtiges Aufsetzen auf ein Wasserbad nach. Nun filtriert man von eventuellen Verunreinigungen über einen fein gelöcherten Goochtiegel, dessen Boden noch mit dichter Glaswolle bedeckt ist, direkt in zirka 2 *l* destilliertes Wasser, wobei sich schöne hellgelbe Flocken ausscheiden. Man läßt zirka zwei Stunden absitzen, dekantiert einigemale mit destilliertem Wasser und filtriert auf einem Nutschfilter durch Absaugen. Man wäscht mit kaltem Wasser nach, bis sich im Filtrat keine Salpetersäure mehr nachweisen läßt. Das goldgelbe Reaktionsprodukt wird im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure getrocknet.

Außer in den seinerzeit angegebenen Lösungsmitteln ist der Körper noch in Eisessig, Aceton und Chinolin löslich, woraus er mit Äther ausfällt. Wiederholt man das Lösen und Fällen öfters, so nimmt die Löslichkeit ab; schließlich bleibt eine rotbraune Substanz zurück, welche in Essigester vollkommen unlöslich ist. Dieselbe Erscheinung zeigt das Oxydationsprodukt nach langem Liegen — es dürften Polymerisationen eintreten. Solche Fälle von Löslichkeitsveränderungen sind bei Kolloiden nicht selten und wurden von C. O. Weber gerade bei Kautschukpräparaten[1] häufig beobachtet.

Alle Krystallisationsversuche sowohl der Säure selbst wie ihrer Salze und ihrer Derivate blieben auch nach sorgfältigster Reinigung erfolglos; die erhaltenen Präparate sind wie alle bisher aufgefundenen Umsetzungsprodukte des Kautschuks amorph und dienen daher ausschließlich der Konstitutionsaufklärung des Kolloids, als selbständige Individua losgelöst aus ihrem Zusammenhange mit dem Kautschuk besitzen sie wohl ihrer Unreinheit wegen wenig Bedeutung. Analogien begegnen wir ja häufig bei den Orientierungsarbeiten über hochmolekulare Körper, z. B. bei der Zellulose. Die Alkalisalze sind

[1] Berl. Ber. *33*, 779 (1900).

im trockenen Zustande granatrot, dasselbe gilt vom Strychninsalz — sie entsprechen der Formel $C_{10}H_{11}N_2O_6R$. Die Alkalisalze sind in Wasser, nicht aber in Aceton, Alkohol und Essigäther löslich, weshalb sie damit gefällt und für die Analyse gereinigt wurden.

Reduktionsversuche über das Salpetersäurereaktionsprodukt.

Meine Bemühungen, eine Reduktion in saurer Lösung mit Eisen, Zink oder Zinn durchzuführen, scheiterten und führten mich stets wieder zur Ausgangssäure zurück. Bloß die Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure im Einschlußrohr zur Bestimmung der Nitrogruppen nach Limpricht gelang. Doch will ich darüber erst in einem späteren Abschnitt sprechen.

Anders verlief die Reduktion in alkalischer Lösung. 3 *g* vollkommen trockener Oxydationskörper wurde in eine Lösung von 2 *g* Natrium in 20 *g* Methylalkohol eingetragen und $1^1/_2$ Stunden am Wasserbade mit aufgesetztem Rückflußkühler erhitzt, wobei Braunfärbung des Produktes eintritt. Man erwärme ja nicht über eine schöne Hellbraunfärbung, da sonst Schwarzbraunfärbung eintritt und andere Endprodukte und Zersetzungskörper entstehen. Nun destilliert man ein Drittel des Methylalkohols ab, fügt solange destilliertes Wasser zu, bis das braune Reaktionsprodukt prachtvoll dunkelrot gelöst ist (sehr leicht in Wasser löslich) und neutralisiert vorsichtig mit verdünnter Schwefelsäure unter Kühlung. Zur Abscheidung des gebildeten Natriumsulfates dampft man mittels Vakuumdestillation vorsichtig die ganze Lösung am Wasserbade zur Trockene, nimmt den Rückstand in heißem Methylalkohol auf und filtriert vom ausgeschiedenen Natriumsulfat. Nachdem man hierauf das Filtrat stark eingedampft hat, fällt man mit viel Äther den Reaktionskörper, welcher sich als braune Schmiere ausscheidet. Man bringt diese auf ein Nutschfilter, saugt gut ab, löst aufs neue in Methylalkohol und fällt wieder mit Äther. Dies wiederholt man einigemale zur Reinigung des Körpers und trocknet ihn dann über Schwefelsäure im Vakuum. Das schöne granatrote Pulver ist in Methylalkohol und Wasser löslich; die Ausbeute beträgt 60% vom Oxydationskörper. Nach Art des Rhodanquecksilbers (Pharaoschlangen) bläht es sich beim

Erhitzen am Platinblech auf und verbrennt ohne Rückstand. Bei 270° schmilzt das Pulver noch nicht. Bei der qualitativen Prüfung auf Stickstoff nach Lassaigne gibt der Körper erst nach langem Stehen die Blaufärbung.

Die durch diese Behandlung ursprünglich beabsichtigte Reduktion des Oxydationsproduktes fand nach den Analysen nicht statt. Es trat vielmehr eine alkalische Esterifikation der Säure ein, indem das Säuremolekül $[C_9H_{11}N_2O_4]$—COOH den Körper $[C_9H_{11}N_2O_4]$—CO—CH_3O nach der Gleichung:

$$C_9H_{11}N_2O_4—COOH + CH_3—OH = C_9H_{11}N_2O_4—CO—OCH_3 + H_2O$$

bildete.

Wegen der stets im Kautschuk in geringer Menge vorhandenen Eiweißkörper ist das Salpetersäurereaktionsprodukt wie auch der hier entstandene Säuremethylester gewiß nicht völlig rein, woraus sich die Differenz aus den nachstehenden beiden Analysen erklärt, welche sich aus zwei verschieden oft gereinigten Partien ergaben.

0·182 *g* Substanz: 0·0935 *g* H_2O, 0·3183 *g* CO_2; 0·193 *g* Substanz: 14·2 cm^3 N (19°, 758·5 *mm*).

0·1998 *g* Substanz: 0·0997 *g* H_2O, 0·357 *g* CO_2; 0·2032 *g* Substanz: 18·6 cm^3 N (19·5°, 758·5 *mm*).

	Berechnet auf $[C_9H_{11}N_2O_4]$—CO—CH_3O	Gefunden I	Gefunden II
C.....	48·88	47·69	48·72
H	5·18	5·758	5·54
N	10·3	8·439	10·49

Mit wässeriger Natronlauge tritt beim Kochen Verseifung ein; bei weiterem Zusatz einer konzentrierten Mineralsäure fällt die ursprüngliche stickstoffhaltige Säure in gelben Flocken aus.

Acetylierung des Salpetersäurereaktionsproduktes.

3 *g* der gelben stickstoffhaltigen Säure wurden in 25 cm^3 Essigsäureanhydrid gelöst und 3 Minuten lang am Rückfluß-

kühler erhitzt, bis schöne dunkelrote Färbung eintrat. Es ist darauf zu achten, die Flamme noch vor eintretender Braunfärbung zu entfernen. Man gießt hierauf die Lösung in ein Becherglas mit kaltem destillierten Wasser, welches man eventuell durch Eis kühlt. Nach längerem Stehen setzt sich das ursprünglich als Öl ausgeschiedene Acetylprodukt in Form eines Pflasters am Boden ab. Man dekantiert einigemale mit Eiswasser, gießt dieses endlich ab und trocknet im Vakuum über Schwefelsäure. Der so erhaltene Körper besteht aus einem orangeroten Pulver, das in Alkohol und Aceton löslich und daraus mit Äther fällbar ist. Diese Eigenschaft benützt man zu seiner Reinigung; der Schmelzpunkt des gereinigten Produktes liegt bei 72°.

Bei der qualitativen Prüfung auf Stickstoff nach Lassaigne kommt die Stickstoffreaktion erst nach langem Stehen zum Vorschein, genau so, wie beim Säuremethylester. Nach den quantitativen Analysen dieses ebenfalls nicht vollkommen rein zu erhaltenden Körpers ist die stattgehabte Reaktion als eine Monoacetilierung der stickstoffhaltigen Carbonsäure anzusprechen; das Hydroxyl der Carboxylgruppe wurde gegen den Essigsäurerest ausgewechselt.

Von den angestellten Analysen führe ich wieder die mit der Berechnung am schlechtesten und am besten übereinstimmende an; sie wurden aus den aus Aceton gereinigten Proben erhalten:

0·2011 *g* Substanz: 0·3737 *g* CO_2, 0·1042 *g* H_2O; 0·1998 *g* Substanz: 15·3 cm^3 N (20·5°, 763·0 *mm*).

0·1977 *g* Substanz: 0·3503 *g* CO_2, 0·0902 *g* H_2O; 0·1975 *g* Substanz: 16·0 cm^3 N (23°, 759·5 *mm*).

	Berechnet auf $[C_9H_{11}N_2O_4]CO—(CH_3—COO)$	Gefunden I.	Gefunden II.
C.....	48·32	50·70	48·32
H.....	4·69	5·76	5·06
N.....	9·39	8·80	9·13

Bei der Verseifung erhält man wieder den Ausgangskörper in gelben Flocken.

Bestimmung der Nitrogruppen im Salpetersäurereaktionsprodukt.

Von der Ansicht ausgehend, daß der Stickstoff in der bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Kautschuk enstandenen Verbindung in Form von Nitrogruppen vorhanden ist, unternahm ich eine Bestimmung der Nitrogruppen nach der Methode von H. Limpricht[1] mittels Zinnchlorür und Salzsäure und Rücktitration mit einer $^1/_{10}$-Normaljodlösung. Bei einer einhalbstündigen Reduktion der Säure im offenen Gefäß am Wasserbade erhielt ich keine befriedigenden Resultate; die Substanz wurde rotbraun, die Reduktion war jedoch keine vollständige. 0·2644 *g* stickstoffhaltige Säure ergab 0·0292 *g* NO_2, während man dafür 0·0950 *g* NO_2 berechnet.

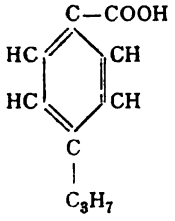
Zur vollkommenen Reduktion der beiden im Salpetersäurereaktionsprodukt enthaltenen Nitrogruppen zu Amidogruppen und richtigen Resultaten gelangte ich erst, als ich die Substanz mit der Zinnchlorürlösung in ein Einschmelzrohr einschloß und durch 6 bis 8 Stunden in einer Wasserbadkanone einer Temperatur von 100° aussetzte. 0·2673 *g* Substanz ergab 0·0857 *g* NO_2, während man für diese Substanzmenge 0·096 *g* NO_2 berechnet. Das entstandene Amidoprodukt besteht aus einem dunkelbraunen Pulver. Mehrere Titrationen ergaben das gleiche Resultat. Daraus geht deutlich hervor, daß der Stickstoff im Körper $C_{10}H_{12}N_2O_6$ in Form zweier Nitrogruppen gebunden ist. In einer Reaktionsgleichung läßt sich der Vorgang in folgender Weise ausdrücken:

$$C_9H_{11}—COOH—(NO_2)_2 + 6\,SnCl_2 + 12\,HCl =$$
$$= C_9H_{11}—COOH—(NH_2)_2 + 6\,SnCl_4 + 4\,H_2O.$$

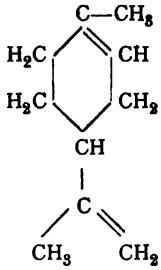
Aus dem Zusammenhange zwischen Kautschuk und Isopren, Isopren und Terpentinöl, Terpentinöl und Cuminsäure bin ich geneigt, die durch die Einwirkung von Salpetersäure auf Kautschuk erhaltene stickstoffhaltige Säure als ein Derivat der Cuminsäure anzusehen, aus welcher sie sich ganz ungezwungen als eine Dinitrodihydro-Cuminsäure ableiten läßt. Ich möchte hier auch auf den genetischen Zusammenhang zwischen

[1] Berl. Ber. *11*, 35 u. Journ. pr. Ch. 78, 193.

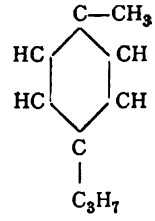
dem Dipenten und unserer stickstoffhaltigen Säure hinweisen. Dipenten entsteht durch trockene Destillation des Kautschuks bei höherer Temperatur, unsere Säure auch bei der Einwirkung von Salpetersäure bei 96°. Vielleicht wird sich ein Zusammenhang zwischen der Dinitrosäure und dem Dipenten ergeben, wenn man letzteres mit Salpetersäure behandelt. Weitere Untersuchungen speziell darüber behalte ich mir vor. Außerdem ist es bereits bekannt, daß Dipenten mit konzentrierter Schwefelsäure oder Phosphorpentasulfid zu Cymol oxydiert wird.



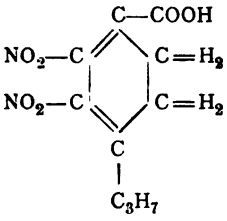
Cuminsäure.
(*p*-Isopropylbenzoësäure.)



Dipenten (?)

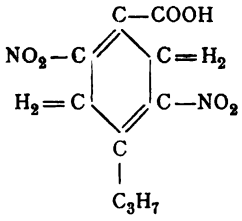


Cymol.
1, 4 Methylisopropylbenzol.



5,6-Dinitro-2,3-dihydro-Cuminsäure.

oder



3,6-Dinitro-2,5-dihydro-Cuminsäure.

Über die Stellung der beiden Nitrogruppen läßt sich vorläufig noch nichts Bestimmtes behaupten. Nach Viktor Meyer[1] ist Stellung 2,6 unmöglich, in unserem Falle übrigens auch wegen der Vierwertigkeit des Kohlenstoffes, das Gleiche gilt von Stellung 3,5. Möglich ist daher bloß die Gruppierung 5,6 und 3,6, wie aus dem gegebenen Formelbild ersichtlich ist. Weiter bestimmend für die Annahme einer Dinitrodihydrocuminsäure dürften sein:

[1] Lehrb. v. Meyer-Jacobson, p. 543, Anm.

1. Die Molekulargewichtsbestimmungen 250 bis 261.[1]
2. Das Vorhandensein einer cyclischen Verbindung.
   α) Wegen des niederen Gehaltes an Wasserstoff.[2]
   β) Wegen der großen Wärmeentwicklung bei der Reaktion.[3]
3. Das Vorhandensein einer Carboxylgruppe.
   α) Aus der Titration und Salzbildung.[4]
   β) Aus dem Dinitrodihydrocuminsäuremethylester.
   γ) Aus dem Monoacetylprodukt.
4. Das sichere Fehlen einer weiteren Hydroxylgruppe.
   α) Aus dem Monoacetylprodukt.

Ist die gegenwärtige Ansicht, daß der Kautschuk $C_{10}H_{16}$ ein aliphatisches Terpen ist, richtig, dann bedeutet die Behandlung des Kautschuks mit Salpetersäure eine Aufspaltung des hochmolekularen Kolloidmoleküls und Überführung des aliphatischen Terpens in ein aromatisches. Ich gedenke meine Untersuchungen in jeder Richtung fortzusetzen.

---

[1] R. Ditmar: Berl. Ber. *35*, 1401 (1902).
[2] C. Harries: Berl. Ber. *35*, 3265 (1902).
[3] O. Weber: Berl. Ber. *35*, 1948 (1902).
[4] R. Ditmar: loc. cit.

Zur Kenntnis der *o*-Benzoylbenzoesäure

von

Dr. **Hans Meyer.**

(Mit 2 Textfiguren.)

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Februar 1904.)

Haller und Guyot haben[1] in einer sorgfältig durchgeführten Untersuchung die Methylierung der *o*-Benzoylbenzoesäure nach fünf verschiedenen Methoden ausgeführt:

1. Durch Stehenlassen der freien Säure mit Methylalkohol und Chlorwasserstoffsäure;

2. durch Kochen des in Benzol aufgeschwemmten Silbersalzes mit Jodmetyl am Rückflußkühler;

3. durch Erhitzen von in Alkohol suspendiertem Benzoylbenzoesäureanhydrid mit der berechneten Menge Natriummethylat;

4. durch Kochen von Acetylbenzoylbenzoesäure mit Alkohol und Natriummethylat;

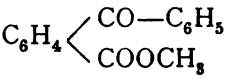
5. durch Einwirkenlassen von (mittels Phosphorpentachlorid dargestelltem) Säurechlorid auf Methylalkohol.

Die beiden Forscher erhielten dabei in allen Fällen den zuerst von Plaskuda[2] beschriebenen, bei 52° schmelzenden Methylester. Sie schließen daraus, daß: »comme le procédé de préparation, décrit en 2. exclut, dans une certaine mesure, l'existence d'une forme lactonique du composé benzoyl-›enzoique mis en jeu, il faut admettre, ou bien que les deux ormes d'éther n'existent pas et que, seule, la forme

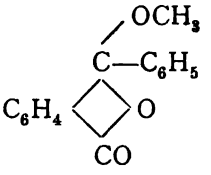
---

[1] Comptes-rendus, *129*, 1215 (1899). — Bull. (3) *25*, 54 (1901).

[2] Berl. Ber., 7, 987. (1874).



est susceptible de prendre naissance, ou bien que la seconde forme



n'est pas stable et se transporte aussitôt formée«.

Graebe, der ebenfalls ohne Erfolg bemüht war,[1] den zweiten Ester der Säure darzustellen, ist desgleichen geneigt, dem Alkylderivate die Ketonsäureformel zu Grunde zu legen, während er für die Benzoylbenzoesäure selbst die Laktonformel verteidigt.

Nach den Ergebnissen der angeführten Untersuchungen war zu vermuten, daß der so vielfach vergeblich gesuchte Ester, falls er überhaupt existenzfähig sein sollte, sehr labil sein müßte. Das ist nun nicht der Fall: der zweite Ester, welcher, wenn man die zu seiner Darstellung geeigneten Methoden anwendet, mit größter Leichtigkeit erhalten werden kann, ist überaus beständig und konnte auf keinerlei Weise umgelagert werden.

Bevor indessen die Darstellung dieses Derivates geschildert werden soll, seien noch, im Anschlusse an die Arbeiten von Haller und Guyot, einige weitere Methoden angegeben, nach denen auch ausschließlich der Ester von Plaskuda erhalten wird.

6. Einwirkung von Dimethylsulfat auf benzoylbenzoesaures Natron.

Die Säure wurde in überschüssiger fünfprozentiger Sodalösung aufgenommen und mit einem kleinen Überschusse von Dimethylsulfat andauernd geschüttelt. Nachdem das Reagens verschwunden ist, trübt sich die Lösung wieder und die ausgeschiedenen Öltröpfchen erstarren plötzlich zu reinem, bei 51 bis 52° schmelzendem Methylester.

---

[1] Berl. Ber., *33*, 2026, (1900).

7. Einwirkung der molekularen Menge Alkohol auf die in konzentrierter Schwefelsäure gelöste Substanz.

Wie ich vor kurzer Zeit mitgeteilt habe,[1] werden die meisten Säuren in weitgehendem Maße und außerordentlich rasch esterifiziert, wenn man zu ihrer Lösung in überschüssiger konzentrierter Schwefelsäure die berechnete Menge Alkohols zufügt. Die Benzoylbenzoesäure liefert nach diesem Verfahren ausschließlich den Ester von Plaskuda.

8. Einwirkung von Jodmethyl auf trockenes benzoylbenzoesaures Silber in der Kälte.

Dieser Versuch verlief in sehr bemerkenswerter Weise. Das Silbersalz wurde aus viel heißem Wasser umkrystallisiert und so in schönen, langen Nadeln erhalten, welche, ohne Veränderung zu erleiden, bei 100° getrocknet wurden. Sie wurden zerrieben, mit einer kleinen Menge frisch geglühter Magnesia vermischt und mit überschüssigem, vollkommen reinem Jodmethyl übergossen.

Beim Umschütteln löst sich das Silbersalz momentan auf und die Flüssigkeit wird (bis auf den geringfügigen Bodensatz von Magnesia) vollkommen klar. Nach wenigen Minuten beginnt dann aber eine reichliche Abscheidung von Jodsilber. Filtriert man nach einer halben Stunde, so hinterläßt die Flüssigkeit nach dem im Vakuum vorgenommenen Abdunsten des Jodmethyls einen farblosen Sirup, der rasch zu einem steinharten Kristallkuchen von vollkommen reinem Methylester erstarrt. Der Versuch wurde, mit gleichem Erfolge, ohne Magnesiazusatz wiederholt. Auf die Bedeutung dieses Experimentes wird noch weiter unten eingegangen werden.

Darstellung des zweiten Methylesters der *o*-Benzoylbenzoesäure.

In einer Abhandlung über Chloridbildungen mittels Thionylchlorid[2] habe ich eines ölförmigen Körpers Erwähnung getan,

---

[1] Monatshefte für Chemie, *24*, 840 (1903). — Weitere Mitteilungen über diese Methode sollen in Kürze erfolgen.

[2] Monatshefte für Chemie, *22*, 787 (1901).

der bei der Einwirkung von Methylalkohol auf Benzoylbenzoesäurechlorid entstanden war. Auf Grund einer Methoxylbestimmung und ihrer chemischen Eigenschaften habe ich in dieser Substanz den, wenn auch verunreinigten, gesuchten Ester vermutet.

Es hat sich seither ergeben, daß diese Annahme richtig war: man erhält tatsächlich durch Überführung der Benzoylbenzoesäure in das Chlorid mittels $SOCl_2$ und nachfolgende Behandlung mit Methylalkohol den zweiten Ester, und zwar als ausschließliches Reaktionsprodukt.

Daß seinerzeit ein Gemisch der beiden Ester erhalten wurde, ist daraus zu erklären, daß das benutzte Benzoylbenzoesäurechlorid, dessen eminente Empfindlichkeit gegen Feuchtigkeit mir damals noch unbekannt war, bei dem langen Verweilen in der Kältemischung zum Teile nach der Gleichung: [1]

$$C_6H_4\begin{cases}CO—C_6H_5\\COCl\end{cases} + C_6H_4\begin{cases}CO—C_6H_5\\COOH\end{cases} =$$

$$= C_6H_4\begin{cases}CO—C_6H_5 \quad C_6H_5—CO\\CO\text{———}O\text{———}CO\end{cases}C_6H_4 + HCl,$$

in Anhydrid übergegangen war; daher zeigte das Chlorid auch, wie ich damals hervorhob, einen ganz unscharfen Schmelzpunkt (100 bis 125°). Das Anhydrid besitzt den Schmelzpunkt 127°.

Es empfiehlt sich daher, behufs Darstellung des neuen Esters, das Säurechlorid nicht vollständig von jeder Spur Thionylchlorid zu befreien, sondern nach der bei etwa 30 bis 35° vorgenommenen Lösung der Säure den Überschuß des Reagens an der Pumpe rasch abzusaugen, während man das Rohr mit der Säurechloridlösung in warmes Wasser taucht und den zurückbleibenden, farblosen Sirup sofort mit überschüssigem Alkohol zu übergießen. Man läßt nunmehr eine halbe Stunde stehen und gießt in stark verdünnte Sodalösung. Da das ausfallende Öl in der Regel nicht kristallisiert, nimmt man mit Äther oder Cloroform auf, dampft auf dem Wasserbade ein und verrührt den Rückstand mit 80prozentigem

[1] Die Ketonsäureformel ist hier nur willkürlich angenommen.

Methylalkohol, wobei rasche Kristallisation einzutreten pflegt. Zur vollständigen Reinigung löst man nochmals in absolutem Methylalkohol und fällt vorsichtig mit Wasser aus. Besonders schöne Kristalle erhält man beim langsamen Verdunsten einer Lösung in gleichen Mengen Äther und leicht flüchtigem Petroläther, der man noch wenige Tropfen Chloroform zugesetzt hat. Der Schmelzpunkt des Esters liegt bei 80 bis 81°.

Zwei Methoxylbestimmungen ergaben die erwarteten Zahlenwerte:

I. 0·294 *g* lieferten 0·274 *g* Jodsilber,
II. 0·201 *g* lieferten 0·1935 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.
CH_3O	12·9	12·4	12·7

Herr Prof. Dr. Pelikan hatte die große Freundlichkeit, Kristalle dieses Esters, sowie des isomeren bei 52° schmelzenden Körpers in seinem Institute durch Herrn Franz Bier untersuchen zu lassen. Es ergab sich vollständige Verschiedenheit der beiden Produkte.

Die Kristalle des hochschmelzenden Esters (Fig. *A*) sind kurz säulenförmig; vorhandene Flächen sind: $m = (110)$, $b = (010)$ und $c = (001)$. Die Kristallform ist monoklin mit dem Achsenverhältnis

$$a : b : c = 0{\cdot}52426 : 1 : ?$$

Der Winkel β des Achsenkreuzes beträgt 84° 57′ 35″ (nach hinten).

Die vorgenommenen Messungen ergaben als Mittelwerte folgende Winkel:

$$m : m_1 = 110 : 1\bar{1}0 = 55°\ 9'$$
$$m : b = 110 : 010 = 62°\ 26'$$
$$m : c = 110 : 001 = 85°\ 32'.$$

Die Kristalle des niedriger schmelzenden Esters (Fig. *B*) sind tafelförmig ausgebildet und zeigen die Flächen: $= (011)$, $m = (110)$ und $b = (010)$. Die Reflexe dieser Sub-

stanz waren ziemlich undeutlich, weshalb auch die Winkelwerte der gemessenen Kristalle einige Differenzen zeigten, die

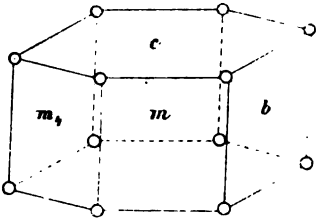


Fig. *A*.

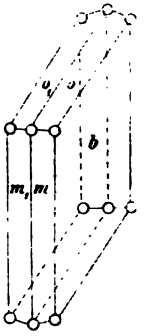


Fig. *B*.

jedoch, da das optische Verhalten der Kristalle auf einen monoklinen Aufbau hinwies, ausgeglichen und der Berechnung der höchst wahrscheinlich monoklinen Kristalle zu Grunde gelegt wurden.

Die mittleren ausgeglichenen Werte der gemessenen Winkel sind folgende:

$$o : b = 80° 51' \qquad m : b = 71° 5'$$
$$o : o_1 = 18° 18' \qquad m : m_1 = 37° 50'$$
$$o : m = 67° 50'.$$

Der aus diesen Werten gerechnete Achsenwinkel β beträgt 69° 35′, das Achsenverhältnis

$$a : b : c = 0{\cdot}36568 : 1 : 0{\cdot}16107.$$

Der neue Benzoylbenzoesäureester ist leicht löslich in den Alkoholen, Äther, Aceton und Chloroform, unlöslich in Wasser. Wenn er über seinen Schmelzpunkt erhitzt worden war, bleibt er oft lange Zeit flüssig und kristallisiert auch nach dem Impfen nur langsam aus.

Er ist bei Atmosphärendruck nahezu unzersetzt destillierbar, der (unkorrigierte) Siedepunkt liegt bei 345 bis 348°. Auch der Plaskuda'sche Ester ist ohne merkliche Veränderung flüchtig, sein Siedepunkt liegt etwas höher, bei 350 bis 352°.

In beiden Fällen wurden Destillate erhalten, die keine Spur einer Verunreinigung mit dem resp. Isomeren erkennen

ließen. Dieser Befund erscheint von Bedeutung, denn er läßt erkennen, daß die beiden Ester außerordentlich stabil sind und keinerlei Neigung besitzen, sich umzulagern.[1]

Da nach Haller und Guyot aus dem mittels Phosphorpentachlorid erhaltenen Benzoylbenzoesäurechlorid der niedrig schmelzende Ester erhalten wird,[2] muß es von Wichtigkeit erscheinen, das Säurechlorid noch auf eine andere Weise darzustellen, es ergab sich dabei eine

zweite Darstellungsmethode für den hochschmelzenden Ester.

Feingepulverte Benzoylbenzoesäure wurde in auf 40° angewärmtes überschüssiges Phosphortrichlorid eingetragen, wobei unter Salzsäureentwicklung rasch Lösung eintrat. Nach Beendigung der Gasentwicklung wurde der Röhreninhalt unter Schütteln mit Eiswasser gekühlt, wobei sich die entstandene phosphorige Säure an die Gefäßwand anlegte. Die klare farblose Lösung wurde nun in ein anderes Rohr übergefüllt, wieder auf 40 bis 50° erwärmt und das Phosphorchlorid im Vakuum abgedunstet. Der zurückbleibende farblose Sirup ergab nach dem Behandeln mit Methylalkohol sofort ganz reinen Ester vom Schmelzpunkt 79 bis 80°.

Umlagerungsversuche.

Wie bereits erwähnt, lassen sich die beiden Ester durch Erhitzen auf 350° nicht umlagern, ebensowenig wird eine Verwandlung durch Impfen angeregt.

Es wurde nun eine Lösung von Benzoylbenzoesäurechlorid, wie sie nach dem obigen Verfahren gewonnen wird, mit Phosphorpentachlorid versetzt und gekocht. Nach zwei Stunden wurde auf Kristallsoda gegossen, mit Chloroform extrahiert u. s. f. Das Reaktionsprodukt war ausschließlich hoch schmelzender Ester.

Ebenso blieb dieser Ester beim Kochen mit salzsäurehaltigem Methylalkohol unverändert.

---

[1] Über andere Umlagerungsversuche siehe weiter unten.

[2] Ich habe diesen Versuch mit gleichem Erfolge wiederholt.

Nunmehr wurde der hochschmelzende Ester in phosphorpentachloridhaltigen Tetrachlorkohlenstoff eingetragen. Nach einstündigem Kochen war der Ester noch intakt.

Die analogen Versuche wurden mit niedrig schmelzendem Ester gemacht, welcher außerdem noch mit Phosphortrichlorid gekocht wurde, ohne sich umzulagern. Endlich wurde das mit Thionylchlorid erhaltene sirupförmige Chlorid einige Zeit lang zum Sieden erhitzt und dann mit dem Alkohol zur Reaktion gebracht. Es resultierte ein zwar dunkelgefärbter, aber ausschließlich der hochschmelzenden Modifikation entsprechender Ester.

Es sind also vorläufig alle Bemühungen, die Ester zu isomerisieren, vergeblich geblieben.

Einwirkung von Ketonreagentien auf die Ester.

Beim zweistündigen Kochen ihrer methylalkoholischen Lösungen mit salzsaurem Hydroxylamin wurden die isomeren Ester durchaus nicht angegriffen.

Ebensowenig konnte eine Einwirkung konstatiert werden, nachdem die beiden Substanzen drei Stunden lang mit überschüssigem freien Phenylhydrazin und Methylalkohol auf dem Wasserbade erhitzt worden waren.

Unter den gleichen Bedingungen lassen sich aus Benzophenon Kondensationsprodukte erhalten.

Verhalten der Ester gegen konzentrierte Schwefelsäure.

Goldschmiedt und Lipschitz haben [1] ein verschiedenartiges Verhalten der beiden isomeren Methylester der *o*-Fluorenoylbenzoesäure gegen konzentrierte Schwefelsäure konstatiert. Der eine der beiden Ester löste sich mit der blauvioletten Farbe der freien Karbonsäure, während der andere eine zuerst gelbe, dann rote Lösung ergab.

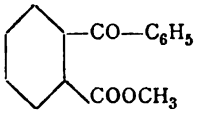
Auch die beiden Benzoylbenzoesäureester verhalten sich beim Übergießen mit reiner Schwefelsäure verschieden. Der hochschmelzende löst sich mit zitronengelber Farbe, während

[1] Berl. Ber., *36*, 4038 (1903).

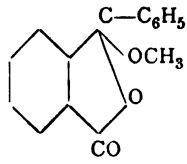
die Lösung des niedrigschmelzenden Esters farblos ist und erst nach mehreren Stunden gelb wird. Freie Benzoylbenzoesäure wird mit orangegelber Farbe gelöst. Man kann daraus den Schluß ziehen, daß der höher schmelzende Ester von konzentrierter Schwefelsäure rascher verseift wird.

Was nun die Frage nach der Konstitution der isomeren Ester anbelangt, so ist wohl im Hinblicke auf die Beständigkeit der beiden Formen Dimorphie, wie sie bei der Stammsubstanz, dem Benzophenon selbst, beobachtet wurde, auszuschließen.

Welchem der Beiden indes die Ketonform I und welchem die Oxylaktonform II zukommt,



I.



II.

läßt sich vorläufig nicht entscheiden.

Dafür, daß der bei 80 bis 81° schmelzende Körper der Formel II entsprechend konstituiert sei, könnte man sein Verhalten gegen Schwefelsäure, die leichtere Verseifbarkeit und den höheren Schmelzpunkt anführen, doch sind dies keine sehr schwer wiegenden Beweisgründe. Dagegen ist man durchaus nicht berechtigt, aus der Bildungsweise des anderen Esters mittels des Silbersalzes für denselben die Formel I abzuleiten, wie aus folgenden Überlegungen hervorgeht.

Die Benzoylbenzoesäure, welche in ihrer Carbonylgruppe ein ungesättigtes Radikal besitzt, bietet ähnliche Verhältnisse wie die Aminosäuren, für welche ich gezeigt habe,[1] daß ihr Verhalten bei der Esterifikation von der Fähigkeit des Stickstoffs, in den fünfwertigen Zustand überzugehen, abhängig ist, dergestalt, daß im allgemeinen das Reaktionsschema:

$$\overset{\text{III}}{H_2}\ldots COOK + JCH_3 = \overset{\text{V}}{\underset{J \quad CH_3}{NH_2}}\ldots COOK = \overset{\text{III}}{\underset{CH_3}{NH}}\ldots COOH + JK$$

[1] Monatshefte für Chemie, *24*, 195 (1903).

Geltung besitzt, während in jenen Fällen, wo (infolge von Substitution der Amingruppe durch saure Reste oder durch sterische Behinderungen) das N-Atom unfähig ist, fünfwertig zu werden, die Reaktion nach der Gleichung:

$$\begin{array}{ccccc} NH\ldots COOK & & = NH\ldots COOCH_3 & + & K \\ | & & | & & | \\ R & +JCH_3 & R & & J \end{array}$$

verläuft.

Der Satz,[1] daß man aus der Konstitution eines Derivates nicht ohne weiters auf diejenige der Stammsubstanz schließen darf, beziehungsweise seine Umkehrung, welche im Spezialfalle dahin zu formulieren ist, daß man aus der Darstellungsweise eines Esters nicht ohne weiteres auf seine Konstitution schließen darf, falls das Molekül noch andere additionsfähige Gruppen enthält, hat unbedingt auch für Keton- und Aldehydsäuren Geltung.

Bei derartigen Substanzen sind als primäre Reaktionsprodukte additionelle Verbindungen des Ausgangsmateriales mit dem Alkylierungsmittel anzunehmen.

Ein solches Additionsprodukt bildet sich offenbar bei der Lösung des benzoylbenzoesauren Silbers in Jodmethyl, die große Affinität von Jod und Silber macht aber die Beständigkeit desselben gering.

Dagegen sind Verbindungen von Methylalkohol und Äthylalkohol mit Ketonsäuren wiederholt isoliert worden.

So hat Jeiteles[2] beim Esterifizieren der β-Benzoylpikolinsäure mit Salzsäure und Methylalkohol eine derartige Doppelverbindung erhalten, wenn das Kochen nicht genügend lange fortgesetzt wurde und Haller und Guyot[3] haben entsprechende Derivate aus 4′-Dimethyl- und Diäthylaminobenzophenonkarbonsäure-(2) mit Methyl- und Äthylalkohol analysiert.

Auch analoge Substanzen, welche durch »Aufrichtung« des Aldehydsauerstoffs entstehen, sind beschrieben. So haben

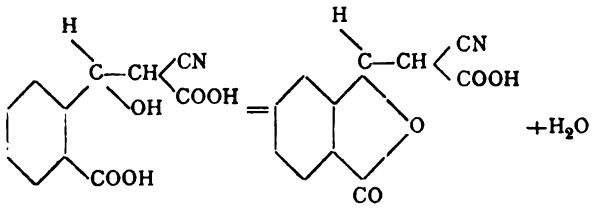
---

[1] H. Meyer, Monatshefte für Chemie, *21*, 973 (1900) und *24*, 195 (1903).

[2] Monatshefte für Chemie, *22*. 846 (1901).

[3] Bull., (3) *25*, 168 (1901).

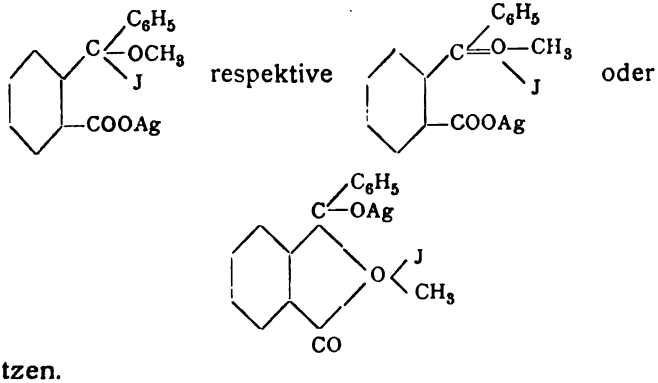
Bistrzycki und Wedel[1] eine aldolartige Verbindung von Cyanessigsäure und Phtalaldehydsäure gewonnen, welche sehr leicht nach der Gleichung:



in das Lakton übergeht.

Bistrzycki und Herbst nehmen denn auch[2] für die Erklärung der Bildung laktonartiger Derivate aus Mukobromsäure die primäre Bildung von Additionsprodukten an und verweisen dabei unter anderem auch auf die Bildung des Chloralalkoholates, das man ja übrigens als Derivat einer perchlorierten Glyoxylsäure auffassen kann.

Je nachdem man dem benzoylbenzoesauren Silber normale oder ψ-Form zuerteilt, wird das labile Zwischenprodukt eine der Formeln:



besitzen.

Wenn man, wie das wohl näher liegt, dem Silbersalze normale Konstitution zuspricht, so dürfte wohl die Bildung von ψ-Ester aus demselben plausibler erscheinen.

Ähnliche Betrachtungen lassen sich für die in wässeriger Lösung ausführbare Reaktion zwischen benzoylbenzoesaurem

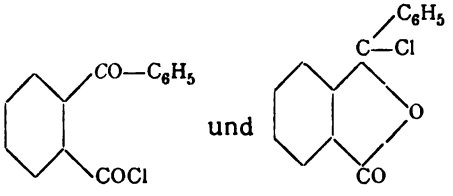
[1] Arch. d. sciences ph. et nat. (Genève), 1899, 390.

[2] Berl. Ber., *34*, 1011 (1901), Stadler, Dissert., Berlin, p. 8 (1903).

Kalium und Dimethylsulfat anstellen. Die nähere Diskussion der angedeuteten Fragen sei einer späteren Mitteilung vorbehalten. Nur sei bereits jetzt betont, daß die Annahme der intermediären Anlagerungen die Möglichkeit der Existenz von isomeren Estern von Meta- (oder Para-) Keton- und Aldehydsäuren voraussehen läßt. Auch wird man sich die eventuelle Nichtbildung eines der Isomeren durch jene Umstände veranlaßt erklären können, welche der Bildung von Oxoniumsalzen, respektive der Sättigung der Doppelbindung entgegenwirken: höhere Temperatur, Substituenten in Orthostellung, Größe des einzuführenden Radikals. Beispiele hiefür ließen sich aus den Wegscheider'schen Arbeiten anführen.

Schließlich wäre noch die außerordentlich merkwürdige und ohne Analogie dastehende Tatsache hervorzuheben, daß mittels Thionylchlorid und Phosphortrichlorid einerseits und Phosphorpentachlorid anderseits Produkte entstehen, aus denen die isomeren Ester gebildet werden.

Hoffentlich wird es gelingen, die beiden möglichen Chloride:



in reiner Form zu isolieren und näher zu vergleichen.

Herrn Prof. Dr. Pelikan und Herrn Franz Bier danke ich bestens für die kristallographische Untersuchung der isomeren Benzoylbenzoesäureester.

Über Diäthylanthranilsäure

von

Dr. **Hans Meyer.**

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 3. März 1904.)

In Fortsetzung meiner Untersuchungen über die Acidimetrie von Aminosäuren[1] einerseits und über die Darstellung von Betainen[2] anderseits habe ich schon seit einiger Zeit Versuche über die Alkylierung der Anthranilsäure ausgeführt.

Durch die eben erfolgte Publikation der schönen Arbeit von Willstätter und Kahn[3] ist die Weiterführung meiner einschlägigen Experimente gegenstandslos geworden. Es sollen daher im folgenden nur einige Beobachtungen mitgeteilt werden, welche die Angaben Willstätters und Kahns zu ergänzen geeignet sind.

Michael und Wing[4] haben im Jahre 1885 die merkwürdige Beobachtung gemacht, daß Jodmethyl und Jodäthyl in verschiedener Weise auf p-Aminobenzoesäure einwirken, indem im ersteren Falle das Betain, im Falle der Verwendung des höher molekularen Jodalkyls dagegen der isomere Diäthylaminobenzoesäureäthylester entsteht. Bei der Ausführung der gleichen Reaktion mit Anthranilsäure und Jodäthyl konnte ich nun durchaus keine Bildung von Ester konstatieren, vielmehr wurde als Endprodukt der Operation — welche in üblicher

[1] Monatshefte für Chemie, *21*, 913 (1900); *23*, 942 (1902).

[2] Monatshefte für Chemie, *24*, 195 (1903).

[3] Berl. Ber., *37*, 401 (1904).

[4] Amer. *7*, 195 (1885).

Weise unter variierten Versuchsbedingungen, in der Kälte oder in der Wärme, mit Soda oder Ätzkali immer mit gleichem Erfolge ausgeführt wurde — ein bei 160° unter Zersetzung schmelzendes Jodhydrat erhalten, welches vorerst, in Analogie mit den Resultaten von Grieß,[1] Michael-Wing[2] und Lauth[3] als Salz des Triäthylanthranilsäurebetains angesehen, und dementsprechend in üblicher Weise mittels überschüssigen Silberoxyds in Freiheit gesetzt wurde.

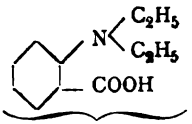
Es wurden so glänzende Krystalle erhalten, welche in Wasser, Alkohol und Eisessig leicht, in Äther und Benzol schwerer löslich sind. Besonders schöne Krystalle werden beim Umkrystallisieren aus Essigsäureanhydrid erhalten (siehe weiter unten).

Die Substanz schmilzt nicht ganz scharf bei 120 bis 121°.

Die Äthylimidbestimmung nach J. Herzig und Hans Meyer lieferte wider Erwarten einen viel zu niedrigen Wert der dagegen dem für eine bloß zweifach äthylierte Säure berechneten entsprach:

I. 0·2038 *g* lieferten 0·4693 *g* Jodsilber,
II. 0·312 *g* lieferten 0·749 *g* Jodsilber,
III. 0·2502 *g* lieferten 0·5801 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden			Im Mittel	Berechnet für 
	I.	II.	III.		
C_2H_5	28·4	29·6	29·2	29·1	30·0

Eine Elementaranalyse bestätigte denn auch das Resultat der Gruppenbestimmung:

0·1395 *g* gaben 0·3501 *g* CO_2 und 0·0936 g H_2O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für
C	68·5	68·4
H	7·5	7·8

[1] Berl. Ber. *6*, 585 (1873).
[2] Amer. *7*, 195 (1885).
[3] Bull (3) *9*, 969 (1893).

Infolge dieses Befundes wurde die Überprüfung der Lauth-schen Angaben in Angriff genommen; inzwischen erschien nun die zitierte Arbeit von Willstätter und Kahn, in der in erschöpfender Weise gezeigt wurde, »daß Lauth überhaupt nicht die trimethylierte Anthranilsäure in Händen gehabt hat; die von ihm angewandte Grieß'sche Methode der Alkylierung führt speziell in der Orthoreihe gar nicht zur quaternären Verbindung. Lauths Betainjodhydrat ist in Wirklichkeit das jodwasserstoffsaure Salz der Dimethylanthranilsäure«. Daß sich der französische Forscher einer irrtümlichen Ansicht über die Natur seines Reaktionsproduktes — welches er nicht analysiert hat — hingab, ist übrigens begreiflich, denn auch die diäthylierte Substanz zeigt ein ganz eigentümliches Verhalten.

Vor allen Dingen reagiert sie gegen Kaliumhydroxyd und Phenolphtalein neutral.[1]

0·738 *g* in wässerigalkoholischer Lösung mit 0·2 *cm*³ $^1/_{10}$ normaler Kalilauge versetzt, färbten den Indikator bleibend rot.

Dementsprechend ist der Körper auch keiner Salzbildung mit Basen fähig.

Weiter ist auffallend, daß dieses Derivat mit Jodjodwasserstoffsäure ein (in schwarzvioletten Kryställchen ausfallendes) Perjodid bildet. Im Gegensatz hiezu bildet die p-Dimethylaminobenzoesäure kein derartiges Additionsprodukt und wird sogar auf Grund dieses Verhaltens von dem zugehörigen Betain durch Fällung des letzteren mittels Jodlösung getrennt.

Ferner ist die Diäthylanthranilsäure gegen kochendes Essigsäureanhydrid indifferent. Nach mehrstündigem Erhitzen mit der fünffachen Menge Anhydrid krystallisierte die unveränderte Säure beim Erkalten wieder aus. Andere schwache Säuren (Jodosobenzoesäure, p-Dimethylaminobenzoesäure) geben bekanntlich[2] bei gleicher Behandlung gemischte Anhydride der Formel R.COO—OCCH$_3$.

---

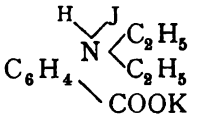
[1] Nach Willstätter und Kahn reagiert die Dimethylanthranilsäure gegen Lakmus schwach sauer. Wie ich schon betont habe (Monatshefte für Chemie *21*, 923 Anm.) ist aber Lakmus kein brauchbarer Indikator für Aminosäuren. Vgl. Schiff, Ann. *310*, 32 (1899).

[2] V. Meyer und Askenasy, Ber. *26*, 1365 (1893).

Daß die Dimethylanthranilsäure durch Alkohol und Mineralsäuren nur sehr geringe Mengen Ester liefert, haben Willstätter und Kahn bereits hervorgehoben. Gleiches gilt auch von der homologen Säure.

Von Thionylchlorid dagegen wird der Körper wie ein Betain[1] vollkommen aufgespalten und durch folgenden Alkoholzusatz quantitativ in das Chlorhydrat des Esters verwandelt.

Ohne Analogie ist ferner das Verhalten des Jodhydrates (und des bei 172° unter Zersetzung schmelzenden Chlorhydrates) gegen Kalilauge, denn dabei wird nicht das Salz der halogenfreien Säure, sondern ein Körper der Formel



gebildet und erst überschüssiges Silberoxyd zerlegt das mineralsaure Salz.[2] Der Ester dagegen wird schon durch verdünnte Sodalösung aus seinem Chlorhydrate in Freiheit gesetzt.

Man wird somit berechtigt sein, die Dialkylanthranilsäuren als Pseudobetaine zu bezeichnen.

---

[1] Hans Meyer, Analyse und Konstitutionsbest. organischer Verbindungen, Springer, 1903, p. 573; Kirpal, Monatshefte für Chemie, *22*, 373 (1901). — In ähnlicher Weise wird Cumalinsäure durch Thionylchlorid in das Chlorid der Formylglutakonsäure übergeführt.

[2] Die Angabe von Lauth, daß das freie »Betain« Kohlensäure anziehe, ließe sich durch die Verwendung eines ungenügend von Kalilauge befreiten Silberoxyds bei der Darstellung des ersteren erklären.

Über isomere Ester von *o*-Aldehydsäuren

von

Dr. Hans Meyer.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Februar 1904.

In einer vor zwei Jahren veröffentlichten Mitteilung über Säurechloridbildungen mittels Thionylchlorid[1] habe ich an mehreren Beispielen gezeigt, daß diese Methode die zweckmäßigste zur Darstellung gewisser Derivate von Aldehydsäuren sei.

So konnte auf diese Art reines Opiansäurechlorid gewonnen werden, dessen Isolierung auf anderem Wege nicht gelungen ist.[2] Es bot sich hiedurch die Möglichkeit, den »wahren Ester« dieser Säure mühelos und in vorzüglicher Reinheit darzustellen.

Auch der kurz vorher von Zink[3] zuerst beschriebene Methylester der Naphtalaldehydsäure läßt sich mittels Thionylchlorid erhalten.

Während somit die Säurechloridmethode bei den genannten Substanzen zu bereits auch auf anderem Wege erhaltenen Estern führt, ergaben Vorversuche mit Phtalaldehydsäure und Benzoylbenzoesäure Produkte, welche mit den bekannten Derivaten dieser, der Pseudomerie fähigen, Säuren nicht identifiziert werden konnten. Die schon damals ausgesprochene

---

[1] Monatshefte für Chemie, *22*, 782 (1901).

[2] Prinz, J. pr. (2), *24*, 371 (1881). — Liebermann, Ber. *19*, 2287 (1886). — Wegscheider, Monatshefte für Chemie, *13*, 252, 702 (1892).

[3] Monatshefte für Chemie, *22*, 987 (1901).

Vermutung, daß hier die theoretisch vorauszusehenden isomeren Ester vorlägen, hat sich bestätigt, und weitere Untersuchungen haben zu dem Schlusse gedrängt, daß sich die Darstellung beider möglicher Esterformen, welche bisher bei Aldehydsäuren in einigen Fällen,[1] dagegen nur bei einer Ketonsäure (und auch hier nur mittels $SOCl_2$)[2] geglückt ist, ganz allgemein realisieren lassen wird.

Im folgenden sind zunächst einige Beobachtungen über Aldehydsäuren mitgeteilt, während die sich anschließende Abhandlung Angaben über die Ester der Benzoylbenzoësäure enthält.

Ester der Mukobromsäure.

Bis vor wenigen Monaten galt die Darstellung von isomeren Estern aliphatischer γ-Aldehydsäuren für unausführbar.[3] In einer neuerdings erschienenen Dissertation macht nun Adolf Stadler[4] Mitteilung von Versuchen, welche die Existenz normaler Ester der Mukobrom- und Mukochlorsäure wahrscheinlich machen und die Pseudoester der Phenoxymukobrom-(chlor-) säure kennen lehren.

Ich habe mich auf die Untersuchung der leicht zugänglichen Mukobromsäure beschränkt und ohne Schwierigkeiten den gesuchten Körper erhalten.

Reine Mukobromsäure vom Schmelzpunkte 125° wurde in üblicher Weise bei 40 bis 50° mit überschüssigem Thionylchlorid digeriert. Nach vollständiger Lösung der Substanz wurde das überschüssige Schwefligsäurechlorid im Vakuum abgedunstet und der zurückbleibende Syrup eine Stunde lang mit Methylalkohol gelinde erwärmt. Nunmehr wurde Chloroform zugefügt und die Lösung auf Kristallsoda gegossen, mit

---

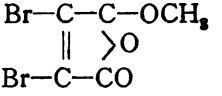
[1] Literaturzusammenstellung bei Wegscheider, Monatshefte für Chemie, *24*, 790 (1903).

[2] Goldschmiedt und Lipschitz, Ber. *36*, 4034 (1903).

[3] Bistrzycki und Herbst, Ber. *34*, 1021 (1901). — Wegscheider a. a. O.

[4] Zur Pseudomerie der aliphatischen γ-Aldehydokarbonsäuren, Inaug. Diss. Berlin, 1903.

Wasser verdünnt und die Chloroformlösung im Scheidetrichter abgetrennt. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels verblieb ein farbloser Syrup, der acht Tage lang einer strengen Winterkälte ausgesetzt blieb. Nach dieser Zeit war etwa ein Drittel der Flüssigkeit zu einem harten, kugelig strahligen Kristallkuchen erstarrt. Die feste Masse wurde abgetrennt, auf Ton gestrichen und aus verdünntem Methylalkohol umkristallisiert. Der Körper erwies sich als reiner Pseudoester:



wie durch Vergleich mit einem nach Simonis[1] dargestellten Präparate festgestellt werden konnte.[2] Dieser Ester läßt sich bei Atmosphärendruck unzersetzt destillieren. Der unkorrigierte Siedepunkt liegt bei 249 bis 251°. Das Destillat erstarrt schon im Kühlrohre zu einer harten weißen Kristallmasse.

Ein Versuch, nach Hill[3] durch $^1/_2$-stündiges Kochen mit salzsaurem Hydroxylamin und Methylalkohol ein Oxim darzustellen, verlief resultatlos. Auch nach längerem Kochen wurde nur unveränderter Ester zurückgewonnen.

Das von dem Pseudoester abgetrennte Öl schied beim Stehen in der Kältemischung auch nach dem Impfen nichts mehr aus. Es wurde der Destillation unterworfen und ging als farblose Flüssigkeit bei 230 bis 234° über.

Das Destillat wurde mit einem Kriställchen Pseudoester versetzt und neun Wochen lang in der Kälte stehen gelassen. Es trat keine merkliche Abscheidung von Pseudoester ein. Eine Methoxylbestimmung der nochmals (zur Entfernung von Spuren Methylalkohol) im Wasserstoffstrom bei 80° im Vakuum getrockneten Substanz lieferte die für den Ester berechnete Zahl.

0·224 *g* gaben 0·201 *g* Jodsilber.

---

[1] Ber. *34*, 517 (1901).

[2] Der Schmelzpunkt dieser Substanz ist nicht sehr scharf und wird durch minimale Verunreinigungen stark beeinflußt.

[3] Am. *16*, 301 (1894).

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
CH_3O.....	11·4	11·8

Die Substanz ist sonach als wahrer Mukobromsäuremethylester:

$$\begin{array}{l} Br-C-COH \\ \quad\quad\| \\ Br-C-COOCH_3 \end{array}$$

anzusprechen. Isomerie nach dem Typus der Fumar- und Maleïnsäure erscheint ausgeschlossen, da nach meinen Beobachtungen[1] derartige Umlagerungen durch Thionylchlorid nicht bewirkt werden.

Stadler hat aus mukobromsaurem Silber mit Jodmethyl bei Zimmertemperatur ein in Wasser lösliches gelbes Öl erhalten, das er aber nicht als solches analysieren konnte, da es sich bereits nach 24 Stunden vollständig in Pseudoester verwandelt hatte.

Wie erwähnt, ist das mit $SOCl_2$ erhaltene Produkt viel stabiler, es konnte sogar eine Isomerisation vorläufig überhaupt nicht mit Sicherheit konstatiert werden. Der flüssige Ester löst sich im Gegensatze zum festen leicht in Wasser auf und kann daraus durch Äther oder Chloroform extrahiert wurden. Das so erhaltene Öl schied zweimal unter fünf Versuchen Kristalle von Pseudoester aus. Der Ester besitzt einen schwachen, angenehmen Geruch, doch reizt sein Dampf, wie der des Isomeren, die Schleimhäute aufs heftigste.

Ester der Phtalaldehydsäure.

Konstatin Stabil hat in seiner im Jahre 1894 veröffentlichten Dissertation: »Recherches sur l'acide orthoaldehydophtalique, Genève, Taponnier« einige Angaben über die Methyl- und Äthylester der Phtalaldehydsäure gemacht.[2]

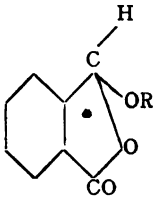
---

[1] Monatshefte für Chemie, *22*, 421 (1901).

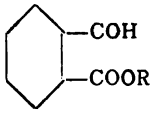
[2] Von dem Inhalte dieser Dissertation konnte ich erst nach Erscheinen der Publikation Wegscheiders (Monatshefte für Chemie, *24*, 790 [1903]) Kenntnis erhalten. Es wäre dringend zu wünschen, daß über derartige Publikationen, von deren Existenz die überwiegende Mehrzahl der Fachgenossen keine Nachricht erlangt, mindestens kurze Referate in den Fachzeitschriften gegeben würden.

Er erhielt den Methylester aus phtalaldehydsaurem Silber und Jodmethyl bei 130 bis 140° als unkristallisierbaren dunkelgefärbten Syrup von unangenehmem Geruche (nach faulen Fischen).

Der in gleicher Weise erhaltene Äthylester zeigte ähnliche Eigenschaften, nur schwächeren Geruch. Dieser Ester war wenig beständig und lagerte sich spontan in den schon bekannten Ester vom Siedepunkte 66° um. Stabil erklärt seine Produkte auf Grund ihrer Unfähigkeit, mit Aldehydreagentien (Hydroxylamin, Phenylhydrazin) in normaler Weise zu reagieren, für Derivate der Laktonform:



Die Racine'schen Ester sollten dagegen wahre Aldehydsäurederivate:



sein.

Gegen diese Auffassung, welche mit den an der Opiansäure gewonnenen Erfahrungen im Widerspruche steht, hat sich zuerst Wegscheider[1] ausgesprochen. Nachdem ich[2] vermittels $SOCl_2$ flüssige Ester der Phtalaldehydsäure erhalten hatte, habe ich — auf Grund der Analogie mit Opiansäure und Naphtalaldehydsäure — für diese Derivate angegeben, daß sie »wahrscheinlich echte Ester« seien.

Im folgenden Jahre hat dann Graebe an Wegscheider mitgeteilt,[3] daß die Angabe Stabils, die auf gleichem Wege erhaltenen Ester der Opiansäure und Phtalaldehydsäure haben

---

[1] Monatshefte für Chemie, *16*, 150 (1895); *17*, 120 (1896).

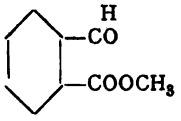
[2] Monatshefte für Chemie, *22*, 782 (1901).

[3] Monatshefte für Chemie, *23*, 370 (1902).

verschiedene Konstitution, irrtümlich ist. Diese Richtigstellung ist aber von Graebe bisher sonst nicht publiziert worden.

Die von mir aus dem Säurechlorid erhaltenen Ester entsprechen im allgemeinen in ihrem Verhalten den Angaben Stabils, nur scheint dieser Forscher seine Präparate nicht sonderlich gereinigt zu haben.

Phtalaldehydsäuremethylester.



Zur Darstellung dieses Derivates wird die Phtalaldehydsäure ohne besondere Vorsichtsmaßregeln mit überschüssigem Thionylchlorid bis zur Lösung erwärmt, die Hauptmenge des letzteren entfernt und absoluter Methylalkohol zugefügt. Es tritt lebhafte Reaktion ein. Die erkaltete filtrierte Lösung wird in Wasser gegossen, Soda in geringem Überschusse zugefügt und die trübe Flüssigkeit mit Chloroform ausgeschüttelt.

Es resultiert nach dem Eindampfen auf dem Wasserbade ein schwach gelbgefärbtes Öl, welches einen nicht unangenehmen Geruch besitzt, der an Gaultheriaöl erinnert.

Zur Reinigung wurde das Reaktionsprodukt fraktioniert. Nach einem minimalen, Chloroform und Methylalkohol enthaltenden Verlaufe destillierte fast die Gesamtmenge des Kölbcheninhaltes als farbloses Öl bei 220 bis 222°.

Das Destillat ist nahezu geruchlos und konnte weder durch andauerndes Abkühlen, noch durch Impfen mit Pseudoester zum Erstarren gebracht werden.

0·265 *g* gaben 0·367 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
CH_3O.....	18·9	18·3

Die Substanz ist sonach als Phtalaldehydsäureester anzusprechen.

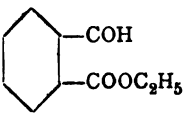
Es wurde auch zu Vergleichszwecken durch mehrstündiges Kochen von freier Phtalaldehydsäure mit Methylalkohol der isomere, kristallisierbare Ester dargestellt und nach dem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol destilliert. Er zeigte unter Benützung des gleichen Thermometers bei gleicher Länge des herausragenden Fadens den Siedepunkt 242 bis 245° unter geringfügiger Zersetzung.

Als nun versucht wurde, den gleichen Ester durch einstündiges Erhitzen von freier Säure mit Methylalkohol unter Zusatz einiger Tropfen konzentrierter Schwefelsäure darzustellen, wurde wider Erwarten der flüssige, bei 220 bis 222° siedende Körper erhalten.

Dieses Verhalten ist bemerkenswert, da ja im allgemeinen auf dem beschriebenen Wege nur die Pseudoester erhalten werden; indeß findet sich ein ziemlich analoger Fall in der Literatur verzeichnet. Nach Wegscheider und Kusy[1] liefert nämlich die 3-Nitrophtalaldehydsäure mit methylalkoholischer Salzsäure in guter Ausbeute den wahren Ester. Der Unterschied ist indessen der, daß die nicht substituierte Säure ohne Zusatz der Mineralsäure vollkommen glatt und rasch den ϕ-Ester ergibt, während bei der gleichen Reaktion (wahrscheinlich infolge sterischer Beeinflussung) aus der Nitrosäure der ϕ-Ester recht schwer gebildet wird.

Es sei vorgreifend erwähnt, daß sich in der Äthylreihe kein analoges Verhalten zeigt, da die Phtalaldehydsäure mit Äthylalkohol und einigen Tropfen Schwefelsäure erhitzt ausschließlich Pseudoester entstehen läßt.

Phtalaldehydsäureäthylester.



Der wahre Ester wurde ganz ebenso wie das Methylderivat mittels Thionylchlorid dargestellt. Er bildet ein farbloses, nahezu geruchloses Öl und siedet unter schwacher

[1] Monatshefte für Chemie, *24*, 795, 831 (1903).

Zersetzung bei 240 bis 243°. Infolgedesse enthält das sonst reine Destillat etwas Alkohol, von dem es durch Schütteln mit Wasser befreit werden muß. Im Kolbenrückstande ließ sich Phtalaldehydsäureanhydrid nachweisen.

0·214 *g* gaben 0·282 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
C_2H_5O	25·3	25·3

Beim einstündigen Erhitzen von Phtalaldehydsäure mit Äthylalkohol und Schwefelsäure wurde der schon bekannte ψ-Ester erhalten. Aus verdünntem Alkohol kristallisiert er in über 5 *cm* langen feinen Nadeln. In nicht allzugroßer Menge läßt er sich nahezu unzersetzt bei 255 bis 260° übertreiben. Das farblose Destillat erstarrt schon im Kühlerhalse zu einer harten, bei 64° schmelzenden Kristallmasse. In reinem Zustande ist der ψ-Ester geruchlos, das Rohprodukt riecht nicht unangenehm, ähnlich wie trockene Haselnußkerne.

Läßt man die mit Wasser verriebenen Kristalle des Esters längere Zeit mit alkoholhältigem Wasser stehen, so verflüssigen sie sich und das entstandene Öl scheint nunmehr wahren Ester zu enthalten; doch konnten aus dem fraktionierten Produkte keine stimmenden Analysenzahlen erhalten werden. Das Öl besitzt einen stechenden Geruch. Stabil hat eine ähnliche Beobachtung gemacht; er schreibt darüber: »... les eaux mères après les avoir séparées des cristaux d'éther éthyl produits par l'acide aldehydophtalique pur...laissent déposer un mélange d'aiguilles, qui est l'éther produit par l'acide pur, mélangé avec un produit sirupeux pui est identique à celui du sel d'argent; après des mois, tout est transformé en produit sirupeux, qui a les mêmes propriétés, que celui produit par sel d'argent.«

Trotzdem halte ich die Überführbarkeit des ψ-Esters in den wahren Ester noch nicht für sicher bewiesen.

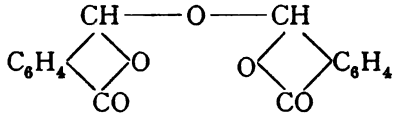
Beim Kochen mit Wasser und auch schon beim längeren Erwärmen auf zirka 90° wird der ψ-Ester ohne Bildung von Nebenprodukten verseift. Man kann diese Reaktion zur Reinigung

der Phtalaldehydsäure verwenden. Die rohe Säure wird durch Kochen mit Alkohol esterifiziert, der ψ-Ester aus verdünntem Alkohol umkristallisiert und mit Wasser eingedampft.

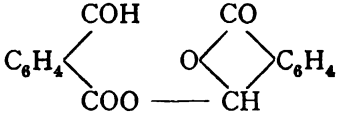
Die wahren Ester der Phtalaldehydsäure sind viel beständiger. Zwar liefern sie nach längerem Kochen mit Wasser auch etwas freie Säure, aber diese ist nicht rein und von mitentstandenem Harze begleitet.

Bei der Einwirkung von Thionylchlorid auf Phtalaldehydsäure entsteht selbst beim vorsichtigsten Arbeiten ein Nebenprodukt, das sich beim Versetzen des Säurechlorids mit Alkohol als farbloses schweres Kristallpulver absetzt. Dasselbe ist in Wasser und kaltem Alkohol unlöslich. Der Schmelzpunkt (200 bis 208°) wird durch Umkristallisieren aus Eisessig nicht wesentlich geändert (202 bis 210°). Mit Wasser auf 160° erhitzt verwandelt sich die Substanz zum größten Teile in Phtalaldehydsäure.

Nach Stabil lassen sich zwei isomere Anhydride der Phtalaldehydsäure:



und



erhalten. Ersteres schmilzt bei 221 bis 223° und entspricht dem schon von Racine beschriebenen Produkte, letzteres schmilzt bei 202° und ist von Oswald in einer mir unzugänglichen Dissertation beschrieben worden. Mit diesem Körper dürfte das Nebenprodukt von der Säurechloriddarstellung identisch sein.

Über die isomeren Pyrogalloläther

(II. Mitteilung)

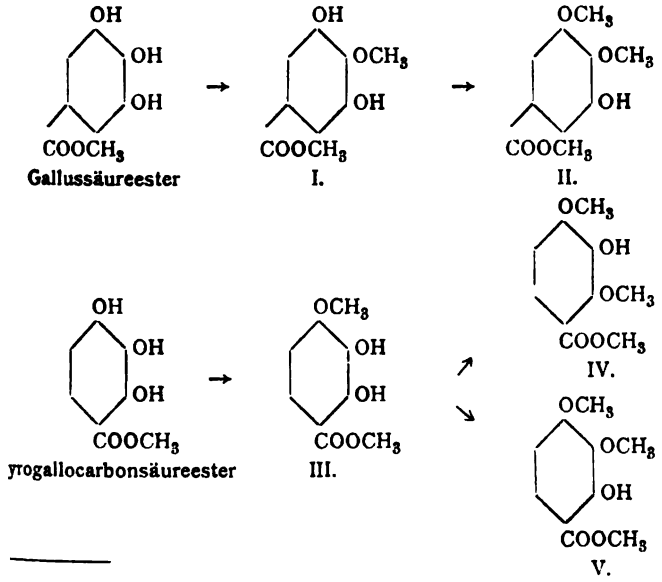
von

J. Herzig und **J. Pollak.**

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

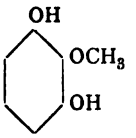
(Vorgelegt in der Sitzung am 10. März 1904.)

Wie aus unserer ersten Abhandlung[1] zu ersehen ist, haben wir uns die Darstellung und das Studium der isomeren Mono- und Dialkyläther des Pyrogallols zur Aufgabe gestellt. Die für die Darstellung dieser Körper maßgebenden Gesichtspunkte waren folgende. Nach den in vielen Fällen beobachteten Gesetzmäßigkeiten müßten die beiden Carbonsäuren des Pyrogallols, respektive deren Methylester bei der Behandlung mit Diazomethan folgende Ätherester liefern:

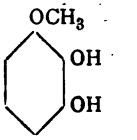


[1] Monatshefte für Chemie, XXIII, 700 (1902).

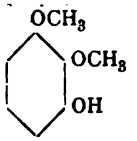
wobei noch zu bemerken wäre, daß Formel V viel wahrscheinlicher war als IV. Von den diesen Estern entsprechenden Äthersäuren könnte man dann zu folgenden Pyrogalloläthern gelangen:



VI.

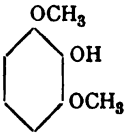


VII.



VIII.

Aus der unwahrscheinlichen Verbindung IV wäre auch die Möglichkeit der Darstellung des zweiten Pyrogalloldimethyläthers (IX) gegeben.



IX.

Letztere Substanz ist übrigens schon längst bekannt und gut studiert, da diese Konfiguration nach Untersuchungen von Will[1] und Ciamician[2] dem von A. W. Hofmann[3] aus dem Buchenholzteer und aus Pyrogallol dargestellten und genau studierten Dimethyläther des Pyrogallols zukommt. Von Hoffmann-La Roche[4] ist weiterhin in einer Patentschrift ein Monomethyläther beschrieben worden, dem von ihnen die Formel VII zuerkannt wird.

Die den Formelbildern I und II ensprechenden Äthersäuren haben wir bereits darstellen können und die Beweise für ihre Konstitution sind in der zitierten ersten Abhandlung enthalten. Leider haben sich diese Säuren zum Zwecke der Darstellung der entsprechenden Pyrogalloläther als nicht geeignet erwiesen. Sie können sehr hoch über ihren Schmelzpunkt erhitzt werden, ohne Kohlensäure abzuspalten und sind sogar im Vakuum unzersetzt flüchtig. Nachdem auch Destillationsversuche mit

---

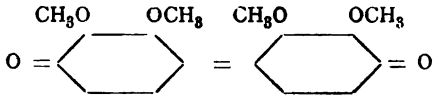
[1] Ber. XXI, 2020 (1888).
[2] Ber. XXVI, 786 (1893).
[3] Ber. XI, 333 (1878).
[4] Chemisches Centralblatt 1900. II, 459.

Kalk kein befriedigendes Resultat geliefert haben, mußte der Weg über diese in Bezug auf Stellung vollkommen festgelegten Substanzen verlassen werden und es blieben daher nur die von der Pyrogallocarbonsäure ableitbaren Verbindungen als Ausgangsmaterialien übrig. Von diesen ist der Ätherester der Formel III in der ersten Abhandlung bereits beschrieben und außerdem haben wir uns durch eine Publikation von Gräbe und Martz[1] bemüßigt gesehen, in einer kurzen vorläufigen Notiz[2] der von uns ausgeführten Darstellung des Diätheresters V zu gedenken. Diese Versuche sollen nun ausführlich mitgeteilt werden und bei der Wichtigkeit der beiden letzten Körper müssen wir auf ihr Entstehen und ihre Konstitution etwas genauer eingehen.

Wenn auch, wie schon erwähnt, die Entstehung des Äthersters V aus dem Pyrogallocarbonsäureester sehr wahrscheinlich ist, so sind doch immerhin weitere Beweise für die Stellung der Methoxylgruppen sehr wünschenswert. Dieser Beweis wäre gegeben, wenn man beim Abbau desselben zu einem Pyrogalloldiäther 1·2 gelangen würde, der von dem Hofmann'schen Diäther 1·3 verschieden sein müßte. Wie im experimentellen Teile gezeigt werden soll, ist dies in der Tat der Fall und kann daher das Schema V als erwiesen betrachtet werden. Die Darstellung dieses Diätheresters läßt sich qualitativ und quantitativ sehr zufriedenstellend durchführen und auch der Abbau zum Pyrogalloldimethyläther gestaltet sich ziemlich glatt, insoferne als die Diäthersäure nahezu quantitativ Kohlensäure abspaltet und fast reinen Diäther liefert. Diese Diäthersäure läßt sich außerdem auch ganz leicht und in nicht schlechter Ausbeute mittels Alkali und Dimethylsulfat darstellen. Leider hat aber der Diäther von der Stellung 1·2 den sonstigen Erwartungen, die man zu hegen berechtigt war, nicht entsprochen, indem er sich als sehr widerstandsfähig erwies und gar keine Coerulignonreaktion lieferte. Auch in der Richtung der Bildung eines methoxylierten Chinons si d bis jetzt nur negative Resultate erhalten worden. Dies war ir oferne sehr bedauerlich, als das Entstehen eines Coerulignons

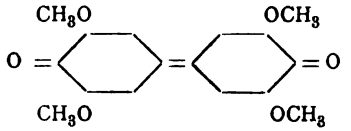
[1] Ber., XXXVI, 215 (1903).
[2] Ber., XXXVI, 660 (1903).

(IX) aus dem neuen 1·2 Diäther theoretisch immerhin einige Bedeutung hätte, weil man dabei stereoisomere Verbindungen erwarten dürfte.

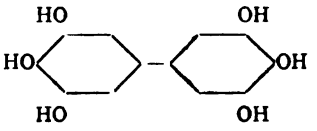


IX.

Nebenbei sei als ziemlich selbstverständlich hervorgehoben, daß durch die Stellung 1·3 im Hofmann'schen Diäther die Konstitution des gewöhnlichen Coerulignons (X) und des entsprechenden Hexaoxydiphenyls (XI) eindeutig bestimmt ist.

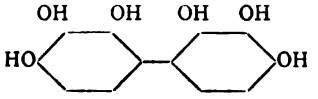


X.



XI.

In der Literatur findet man oft die Stellung gar nicht angegeben, ja es kommen auch bisweilen unrichtige Angaben vor, indem dem Hexaoxydiphenyl aus Coerulignon die Stellung XII zugeschrieben wird.[1]



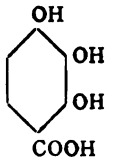
XII.

Den Monoätherester III und den entsprechenden Pyrogallolmonomethyläther betreffend konnte bisher ein direkter Beweis für die Ortsbestimmung nicht erbracht werden und wir müssen uns vorläufig mit dem Wahrscheinlichkeitsbeweis begnügen.

So einfach und quantitativ befriedigend sich die Darstellung des Pyrogallolmonomethyläthers aus der Monoäthersäure gestaltet, so kompliziert und wenig zufriedenstellend ist die Präparation dieser Monoäthersäure selbst. Dieselbe Schwierigkeit besteht auch, wenn man anstatt mit Diazomethan mit Dimethylsulfat in alkalischer Lösung arbeitet. Wendet man wenig Diazomethan oder Alkali und Dimethylsulfat an, so erhält

[1] Ber. XXXV, 2954 (1902).

man bedeutende Mengen unveränderten Pyrogallocarbonsäureesters, immer aber entsteht neben dem Monoätherester eine namhafte Menge des Diätheresters und die Trennung dieser beiden Verbindungen gestaltet sich sehr schwierig. Das experimentell nachgewiesene Entstehen beider Ätherester bei ungenügender Menge des Alkylierungsmittels ist a priori sehr unwahrscheinlich, da doch die Parastellung der einen Hydroxylgruppe den andern gegenüber so besonders bevorzugt erscheinen muß.



Andrerseits verhält sich die Pyrogallocarbonsäure in Bezug auf die Bildung des Diätheresters genau so wie zu erwarten war. Wie schon erwähnt und im experimentellen Teil ausführlich nachgewiesen werden soll, entsteht bei Anwendung eines Überschusses an Diazomethan fast nur Diätherester, während die Gallussäure unter den gleichen Bedingungen nahezu nur Triätherester liefert. Die Behinderung der zum Carboxylrest orthoständigen Hydroxylgruppe ist eklatant erwiesen. Zwischen der Para- und Metastellung scheint aber kein wesentlicher Unterschied zu bestehen. Dies ist in unserem Falle um so merkwürdiger, als die metaständige Hydroxylgruppe außerdem durch die beiden orthoständigen Hydroxylreste sterisch behindert sein müßte.

Die vorläufig so schwierige Darstellung des Ausgangsmaterials ist umso bedauerlicher als der Monoäther, wie es scheint, sich besonders reaktionsfähig erweist. Wir müssen uns auch infolgedessen das Studium dieses Pyrogallolmonoäthers für den Moment vorbehalten, als es uns gelingen sollte, entweder eine bequeme Methode für die Darstellung der obgenannten Monoäthersäure oder des Pyrogallolmonoäthers selbst ausfindig zu machen.[1]

[1] Seither ist die Darstellung der beiden isomeren Monomethyläther aus dem Pyrogallol selbst in ziemlich guter Ausbeute gelungen. Hierüber soll in der nächsten Zeit ausführlich berichtet werden.

So weit übrigens die vorliegenden Angaben genügen, ist der neu dargestellte Pyrogallolmonomethyläther mit dem von Hoffmann-La Roche beschriebenen Körper nicht identisch, wie im experimentellen Teile noch genauer auseinandergesetzt werden soll.

I. Pyrogallolmonomethyläther.

$$C_6H_3\,\overset{1}{O}CH_3.\overset{2}{O}H.\overset{3}{O}H.$$

Die seinerzeit von uns beschriebene Darstellungsweise des Monomethylätherpyrogallocarbonsäuremethylesters eignet sich durchaus nicht zur Herstellung dieses Körpers im großen und ist auch die Ausbeute keineswegs befriedigend. Nachdem auch einige Versuche mit Kali und Dimethylsulfat keine besseren Resultate in der Ausbeute an diesem Körper, respektive der entsprechenden Äthersäure ergeben hatten, sind wir zur Behandlung mit Diazomethan zurückgekehrt und haben das nach der Abscheidung des unveränderten Pyrogallocarbonsäureesters resultierende Öl zum Behufe der Darstellung der Äthersäure direkt verseift. Das so erhaltene Gemisch der Äthersäuren haben wir durch Umkristallisieren aus Wasser, verdünntem Alkohol oder Benzol zu trennen versucht. Am besten gelingt noch die Trennung durch Umkristallisieren aus Wasser, aber auch hier haben wir viel weniger Monoäthersäure erhalten als wir erwarten durften. Während nämlich der Methoxylzahl nach, im Gemisch gegen 50 % Monoäthersäure vorhanden sein mußte, konnten wir nur 20 % des Gemisches an reiner Säure erhalten.

Diese Substanz kristallisiert aus Wasser in Form weißer langer Nadeln, welche den konstanten Schmelzpunkt 204 bis 206° C. (unkorr.) zeigten.

Zur Analyse wurde die Substanz bei 100° getrocknet.

I. 0·2134 *g* Substanz gaben 0·4115 *g* Kohlensäure und 0·0850 *g* Wasser.
II. 0·1898 *g* Substanz gaben nach Zeisel 0·2449 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_6H_2(OCH_3)(OH)_2COOH$
	I	II	
C	52·59	—	52·17
H	4·42	—	4·34
CH_3O	—	17·04	16·84

Diese Säure konnte auch mit der Substanz identifiziert werden, welche bei der Verseifung des reinen von uns bereits beschriebenen Monoätheresters erhalten wird, so daß über den Zusammenhang beider Substanzen kein Zweifel bestehen kann.

Schon bei der Beobachtung des Schmelzpunktes der Säure konnte man eine deutliche Gasentwicklung bemerken. Wir haben den Versuch in größerem Maßstabe ausgeführt und konnten dabei eine sehr lebhafte Entwicklung von Kohlensäure konstatieren, welche nach etwa vierzig Minuten bei langsamem Erhitzen beendet war, wobei die Temperatur im Maximum auf 230° gesteigert wurde. Nach beendeter Reaktion konnte im Vakuum ein wasserhelles Öl abdestilliert werden, welches nach einiger Zeit in Form nadelförmiger Kristalle erstarrt war. Dieses Öl ging bei 15 bis 16 *mm* Druck fast vollkommen bei 146 bis 147° C. (unkorr.) über und das Destillat lieferte bei der Methoxylbestimmung folgende analytische Daten.

0·2048 *g* Substanz gaben nach Zeisel 0·3553 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_3(OH)_2(OCH_3)$
CH_3O.....	22·91	22·14

Die Menge des Destillates entspricht 75 % der theoretisch geforderten Ausbeute. Ein Teil des erstarrten Destillates wurde auf eine Tonplatte gestrichen und die so erhaltenen Kristalle zeigten nach dem Trocknen im Vakuum den Schmelzpunkt bei 37 bis 40° C. (unkorr.). Mit diesen Kristallen wurde die Methoxylbestimmung wiederholt.

0·2107 *g* Substanz gaben nach Zeisel 0·3576 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_3(OH)_2(OCH_3)$
CH_3O	22·42	22·14

Die Substanz löst sich in verdünntem Alkali mit rötlichbrauner Farbe auf, aber die Lösung dunkelt sehr rasch nach. Mit konzentriertem Alkali erhält man dunkelbraune bis

schwarze Lösungen. Mit Ferrichlorid liefert die Verbindung in sehr verdünnter Lösung eine violette Färbung, welche sich in kürzester Zeit verfärbt. Mit Ferrosulfat konnte eine Blaufärbung beobachtet werden.

Mit Chromsäuregemisch oder konzentriertem Ferrichlorid färbt sich der Körper intensiv violett und es scheidet sich alsbald ein dunkel schwarzvioletter Niederschlag aus. Ob derselbe kristallinisch oder amorph ist, ob er in die Reihe des Coerulignons gehört oder ein einfaches Chinon darstellt, konnte mit der geringen verfügbaren Menge nicht entschieden werden.

Ein sehr willkommenes Mittel zur Charakterisierung des Monoäthers bot das Acetylprodukt, welches sich aus Alkohol sehr gut umkristallisieren ließ und sich aus diesem Solvens in Form weißer Blättchen ausschied, welche den konstanten Schmelzpunkt 91 bis 93° C. (unkorr.) besaßen.

Die Analyse der im Vakuum getrockneten Substanz lieferte folgende Daten:

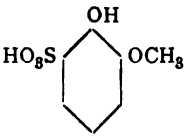
0·2272 *g* Substanz gaben nach Zeisel 0·2384 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_3(OC_2H_3O)_2(OCH_3)$
CH_3O.....	13·86	13·83

Das Acetylprodukt scheint nach vorläufigen Versuchen mit Chromsäuregemisch kein brauchbares Resultat zu liefern.

Hoffmann-La Roche u. Co.[1] beschreiben in einer Patentschrift eine Guajacolsulfosäure, der sie folgende Konstitution zuschreiben:



Diese Säure liefert nun in der Kalischmelze einen bei 66 bis 67° schmelzenden Körper, welcher sich in wenig Alkali mit intensiv grüner Farbe löst, die ziemlich beständig ist und an

[1] L. c.

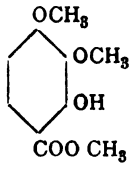
der Luft sich nur langsam (15 bis 30 Minuten) verändert und in braun übergeht. Der neue Körper ist nach ihrer Ansicht vermutlich Pyrogallolmonomethyläther ($OCH_3.OH.OH$). Sollte diese Ansicht, zum Teil wenigstens, richtig sein, so liegt nach dem oben Gesagten jedenfalls der isomere Monoäther ($OH.OCH_3.OH$) vor und es wird dann auch die beschriebene Guajacolsulfosäure eine entsprechende Stellung besitzen.

II. Pyrogalloldimethyläther.

$$C_6H_3.\overset{1}{O}CH_3.\overset{2}{O}CH_3.\overset{3}{O}H.$$

Von **Otto Breyer.**

Als Ausgangsmaterial für die Darstellung dieser Verbindung diente der Diäther der Pyrogallocarbonsäure. Bei der Konstitution der Pyrogallocarbonsäure war vorauszusehen, daß der Bildung des Triätheresters große Schwierigkeiten entgegentreten werden und es war daher bei der Einwirkung eines Überschusses von Diazomethan die Bildung des Diätheresters



zu erwarten. Zur Prüfung dieser Voraussetzung ist die weitere Einwirkung von Diazomethan auf den Monoätherester folgendermaßen probiert worden.

5 *g* desselben wurden in ätherischer Lösung mit einer Portion Diazomethan (aus 8 cm^3 Nitrosomethylurethan) behandelt. Nach dem Abdestillieren des Äthers wurde neuerdings die gleiche Menge Diazomethan hinzugefügt. Nach dem Abdunsten des Äthers schied sich ein in langen, schön ausgebildeten Prismen kristallisierender Körper aus, wobei gleichzeitig ein Öl auftrat. Die Kristalle wurden durch Absaugen und Waschen mit Wasser vom Öl getrennt, hierauf einige Mal aus gewöhnlichem Alkohol umkristallisiert. Der konstante Schmelzpunkt der Substanz lag bei 75 bis 78° C. (unkorr.).

Durch Behandeln mit alkoholischem Kali in der Kälte konnte das Öl in zwei Fraktionen zerlegt werden. In dem

kaliunlöslichen Teile wurde, wie später beschrieben, Triäthersäure gefunden. Der kalilösliche Teil, angesäuert und ausgeäthert, gab als Rückstand einen Körper vom Schmelzpunkte 75 bis 77° C. (unkorr.), ist also mit der oben erwähnten Verbindung identisch. Die hierauf vorgenommene Methoxylbestimmung dieser Substanz, welche im Vakuum bis zur Konstanz getrocknet wurde, ergab, daß der Diätherester der Pyrogallocarbonsäure vorlag.

0·2040 *g* Substanz gaben nach Zeisel 0·6892 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_2(OCH_3)_2(OH)COOCH_3$
CH_3O	44·62	43·86

Dieser Versuch wurde, wie erwähnt, mit 5 *g* Monomethylätherester vorgenommen, dabei ergaben die beiden Fraktionen, d. h. der sofort erhaltene sowie der durch Behandeln mit Kali dargestellte Diätherester zusammen 3·7 *g*.

Das kaliunlösliche Öl wurde mit alkoholischem Kali eine Stunde gekocht, angesäuert und ausgeäthert. Der Ätherrückstand zeigte den Schmelzpunkt 88 bis 90° C. (unkorr.) Nach widerholtem Umkristallisieren aus Wasser blieb der Schmelzpunkt bei 97 bis 99° C. (unkorr.) konstant (Triäthersäure).[1] Die Menge der erhaltenen Triäthersäure war 0·8 *g*.

Durch diesen Versuch in extremis war die Richtigkeit der schon erwähnten Voraussetzung erwiesen und ich konnte nun darangehen, im größeren Maßstabe Diätherester direkt aus Pyrogallocarbonsäureester darzustellen. Dabei zeigte es sich, daß man die Ausbeute an Triätherester noch verringern kann, wenn man den Zusatz von Diazomethan sukzessive vornimmt und den gebildeten Diätherester aus dem Reaktionsgemische durch Behandeln mit Alkohol entfernt.

Hier möge der Versuch angeführt werden, der zum Vergleiche mit dem Monoätherester der Gallussäure ausgeführt wurde. Das Resultat war vollkommen den Voraussetzungen entsprechend, indem unter den gleichen Bedingungen bei der

[1] Will. Ber. XXI. 2024 (1888).

Pyrogallocarbonsäure hauptsächlich Diätherester, bei der Gallussäure hingegen der Hauptmenge nach Triätherester entsteht.

7 *g* Monomethyläther des Gallussäureesters wurden mit einer Portion Diazomethan (aus 7·5 *cm*³ Nitrosomethylurethan) in ätherischer Lösung behandelt. Nach dem Verlauf der Reaktion mit einer zweiten Portion Diazomethan wurde das überschüssige Diazomethan und der Äther abdestilliert und der Rückstand zum Kristallisieren gebracht. Der Schmelzpunkt der Kristalle lag nach dem Umkristallisieren aus 50prozentigem Alkohol bei 80 bis 82° C. (unkorr.). Die Methoxylbestimmung der vakuumtrockenen Substanz ergab folgendes Resultat.

0·1951 *g* Substanz liefern nach Zeisel 0·8078 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_2(OCH_3)_3COOCH_3$
CH_3O	54·69	54·85

Aus diesem Ester wurde durch Verseifung die entsprechende Triäthersäure dargestellt. Dieselbe zeigte nach dem Umkristallisieren den konstanten Schmelzpunkt von 167 bis 169° C. (unkorr.).

0·2256 *g* Substanz gaben nach Zeisel 0·7527 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_2(OCH_3)_3.COOH$
CH_3O.....	44·06	43·86

Dimethylätherpyrogallocarbonsäuremethylester.

2, 3, 4-Trioxybenzol-3, 4-Dimethyläther-1-Carbonsäuremethylester.

17 *g* Pyrogallocarbonsäuremethylester wurden zweimal mit je aus 17 *cm*³ Nitrosomethylurethan dargestelltem Diazomethan behandelt. Nach dem Abdestillieren des Äthers wird der Rückstand mit Alkohol angerührt und einige Zeit stehen gelassen. Die hiebei abgeschiedenen Kristalle zeigten den Schmelzpunkt bei 68 bis 71° C. (unkorr.). Die Laugen wurden abgedunstet

und nochmals mit einer Partie Diazomethan behandelt. Nunmehr schied sich etwas Triätherester ölig neben Diätherester ab. Die Trennung geschah hier ebenfalls durch Behandlung mit alkoholischem Kali in der Kälte. Der kaliunlösliche Teil wurde zu Triäthersäure verseift, während der kalilösliche Teil angesäuert und ausgeäthert Diätherester lieferte. Dieser rohe Diätherester wurde aus Alkohol bis zur vollkommenen Reinheit umkristallisiert (Schmelzpunkt 75 bis 78° C. unkorr.). Die Analyse der vakuumtrockenen Substanz ergab folgendes Resultat.

I. 0·2051 *g* Substanz gaben 0·4248 *g* Kohlensäure und 0·0956 *g* Wasser.
II. 0·2125 *g* Substanz gaben nach Zeisel 0·7051 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_6H_2(OCH_3)_2.OH.COOCH_3$
	I	II	
C	56·48	—	56·60
H	5·18	—	5·66
CH_3O.	—	43·83	43·86

Bei dieser Art der Darstellung wurden aus den 17 *g* Ester 16·7 *g* analysenreinen Diätheresters erhalten und nur 0·5 *g* Triäthersäure. Ein zweiter Versuch ergab aus 45 *g* 43 *g* Diäther ester.

Es sei auch ein Versuch erwähnt, der mit dem so erhaltenen Diätherester zum Behufe der Darstellung des Acetylderivates angestellt wurde.

2 *g* Diätherester wurden mit dem gleichen Gewichte Natriumacetat und 12 *g* Essigsäureanhydrid eine halbe Stunde gekocht, hierauf das Gemisch in Wasser gegossen. Nach dem Absaugen und Umkristallisieren aus Alkohol zeigte die Verbindung den konstanten Schmelzpunkt von 62 bis 64° C. (unkorr.).

0·1989 *g* vakuumtrockene Substanz gaben nach Zeisel 0·5548 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_2(OCH_3)_2(OC_2H_3O).COOCH_3$
CH_3O...	36·84	36·61

Es ist wohl klar, daß man zur Darstellung des Diäthersesters ebenso gut von der Pyrogallocarbonsäure statt vom Ester derselben ausgehen kann, nur würde man eine entsprechend größere Menge Diazomethan anwenden müssen.

Es ist dies aber keineswegs ökonomisch, obwohl die Esterbildung mit Alkohol und Salzsäure bei der Pyrogallocarbonsäure quantitativ lange nicht so glatt verläuft, wie bei der Gallussäure.

Dimethylätherpyrogallocarbonsäure.

2, 3, 4-Trioxybenzol-3, 4-Dimethyläther-1-Carbonsäure.

2 *g* Diätherester wurden mit zwei Molekülen Kalihydrat in 40 *cm*³ Wasser einige Zeit gekocht, dann angesäuert und ausgeäthert. Nach dem Umkristallisieren aus Wasser zeigte die Verbindung den konstanten Schmelzpunkt bei 169 bis 172° C. (unkorr.). Der so erhaltene bei 100° getrocknete Körper gab bei der Methoxylbestimmung einen auf Dimethylpyrogallocarbonsäure stimmenden Wert.

0·2116 *g* Substanz lieferten nach Zeisel 0·5063 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_2(OCH_3)_2.OH.COOH$
CH_3O.....	31·60	31·31

Pyrogalloldimethyläther.

1, 2, 3-Trioxybenzol-1, 2-Dimethyläther.

Erhitzt man die oben erwähnte Dimethyläthersäure über ihren Schmelzpunkt bis etwa 200°, so kann eine lebhafte Gasentwicklung beobachtet werden, welche längere Zeit dauert, wobei sich jedoch die entstandene Flüssigkeit schwärzt. Die Gasentwicklung wird nach zwei bis drei Stunden sehr schwach und es destilliert dann im Vakuum der gebildete Diäther wasserhell über. Es bleibt aber immer ein ziemlich bedeutender Rückstand, etwa die Hälfte, in der Retorte zurück, welcher neuerdings erhitzt Kohlensäure und Diäther liefert. Durch ein- oder zweimalige Wiederholung kann man die ganze Menge Diäthersäure in Diäther umwandeln, wobei nur eine geringe

Menge einer braunen Masse nicht überdestilliert. Die Ausbeute an Destillat ist nahezu quantitativ und geht dasselbe im Vakuum innerhalb eines Grades (122 bis 123° C. unkorr.) bei 17 *mm* vollkommen über. Das so gewonnene Produkt liefert bei der Analyse die theoretisch geforderten Zahlen.

I. 0·1595 *g* Substanz gaben 0·3635 *g* Kohlensäure und 0·0925 *g* Wasser.
II. 0·1926 *g* Substanz gaben nach Zeisel 0·5830 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_6H_3(OCH_3)_2OH$
	I	II	
C	62·15	—	62·33
H	6·44	—	6·49
CH_3O	—	39·98	40·25

A. W. Hofmann[1] hatte den Siedepunkt des von ihm untersuchten Pyrogalloldimethyläthers bei gewöhnlichem Druck bei 253° gefunden, der vorliegende Äther siedet unter den gleichen Verhältnissen bei 233 bis 235°. Hiebei ist zu bemerken, daß die bei gewöhnlichem Druck destillierte Verbindung mit der Zeit einen gelblichen Stich bekommt, während die im Vakuum destillierte Flüssigkeit auch nach Wochen rein weiß bleibt.

Rosauer[2], der den reinen Hofmann'schen Äther in der Hand gehabt hat, fand den Siedepunkt desselben im Vakuum (14 *mm*) bei 140 bis 141° C. (unkorr.). Der neue Dimethyläther ließ sich auch durch eine Kältemischung nicht zum Erstarren bringen, während Hofmann Kristalle beobachtete, deren Schmelzpunkt bei 52° lag. Auch Rosauer konnte den symmetrischen Pyrogalloldimethyläther leicht in Form von Kristallen erhalten, deren Schmelzpunkt er bei 49° fand.

Einen großen Unterschied zeigen die beiden Diäther auch im Verhalten gegenüber Oxydationsmitteln. Während nämlich der Hofmann'sche Diäther beim Behandeln mit Ferrichlorid oder Chromsäuremischung in Coerulignon übergeht, wird der neue

---

[1] Ber. XII, 1373 (1879).

[2] Monatshefte für Chemie, XIX, 561 (1898).

Dimethyläther durch Oxydationsmittel nur schmutzigbraun gefärbt und liefert hiebei kein coerulignonähnliches Produkt.

Außer dieser negativen Reaktion sind nun verschiedene Versuche angestellt worden, um den Dimethyläther zu charakterisiren und zugleich seine Isomerie deutlicher erscheinen zu lassen. Vor allem wurde der Benzoylpyrogalloldimethyläther dargestellt. 1 *g* des Dimethyläthers mit 40 *cm*³ Kalilauge (spezifisches Gewicht 1·13) und 5 *g* Benzoylchlorid geschüttelt, reagierte unter lebhafter Wärmeentwicklung, wobei sich alsbald ein fester Körper ausschied. Die nach dem Absaugen desselben verbleibende Lösung zeigte noch alkalische Reaktion und wurde deshalb neuerlich mit 2 *g* Benzoylchlorid geschüttelt. Das Filtrat der sich jetzt abscheidenden zweiten Partie war ursprünglich alkalisch, zeigte jedoch sehr bald sauere Reaktion und die jetzt ausgeschiedene Masse enthielt bedeutende Mengen Benzoesäure. Die beiden ersten Portionen wurden aus Petroläther umkristallisiert, wobei sich das Benzoylprodukt in langen farblosen Nadeln abschied, deren Schmelzpunkt bei 55 bis 57° C. (unkorr.) lag. Die Schmelzpunkte der beiden Benzoyldimethyläther zeigen also, da das Benzoylprodukt des Hofmann'schen Äthers bei 118° C.[1] schmilzt, einen großen Unterschied.

0·2053 *g* vakuumtrockene Substanz gab nach Zeisel 0·3774 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_3(OCH_3)_2O.COC_6H_5$
CH_3O.....	24·28	24·03

Mit Rücksicht auf diese große Differenz lag die Möglichkeit vor, daß bei der Angabe des Schmelzpunktes von Hofmann eventuell ein Schreib- oder Druckfehler vorliegen könnte. Da dieses Derivat seither von keinem anderen Forscher dargestellt wurde und anderseits der Hofmann'sche Äther jetzt sehr leicht zugänglich ist, unternahm ich es denselben neuerlich zu benzoylieren, um so den Schmelzpunkt der Benzoylverbindung zu kontrollieren. Für die Überlassung einer kleinen Partie des

[1] L. c.

besagten Äthers statte ich hiemit dem Vereine für chemische Industrie in Frankfurt am Main meinen besten Dank ab. Der Schmelzpunkt dieses Äthers lag bei 51 bis 54° C. (unkorr.). Das nach Schotten-Baumann aus demselben hergestellte Produkt zeigte ein außerordentliches Kristallisationsvermögen und konnte sowohl aus Petroläther als auch aus Alkohol in schönen großen Nadeln erhalten werden. Es zeigte, genau den Angaben entsprechend, einen konstanten Schmelzpunkt bei 118° C. (unkorr.) und ergab die Metoxylbestimmung der vakuumtrockenen Substanz die theoretisch geforderte Zahl.

0·2097 *g* Substanz gaben nach Zeisel 0·3843 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_3(OCH_3)_2O.COC_6H_5$
CH_3O.....	24·20	24·03

Aus dem reinen Benzoylprodukt des neuen Dimethyläthers wurde derselbe durch Verseifung wieder gewonnen. Der Siedepunkt lag jetzt bei gewöhnlichem Druck bei 233 bis 234° C. (unkorr.), während er im Vakuum (17 *mm* Druck) bei 124 bis 125° C. (unkorr.) beobachtet werden konnte. Die Coerulignonreaktion war auch jetzt negativ und konnten auch diesmal selbst in der Kältemischung keine Kristalle beobachtet werden.

Ein anderer Versuch mit dem neuen Äther bezweckte seine Überführung in den Pyrogalloltrimethyläther. 1 *g* des Dimethyläthers wurde in wenig Methylalkohol gelöst, dann 1 *g* Ätzkali in wässeriger Lösung hinzugefügt, hierauf mit 15 *g* Jodmethyl am Rückflußkühler bis zur neutralen Reaktion erhitzt. Nach dem Abdestillieren des überschüssigen Alkohols wurde das Gemisch mit alkoholischem Kali behandelt und hierauf ausgeäthert. Beim Umkristallisieren aus Alkohol lieferte der Ätherrückstand eine Verbindung vom konstanten Schmelzpunkte von 45° C. (unkorr.), während Will[1] für den Trimethyläther der Pyrogallussäure 47° angibt.

[1] Ber. XXI, 667 (1888).

0·1905 *g* Substanz gaben nach Zeisel 0·7924 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_3(OCH_3)_3$
CH_3O.....	54·94	55·35

Ein weiterer Versuch galt der Darstellung des Pikrates. Zu diesem Zwecke wurde der Äther in wenig 50prozentigem Alkohol gelöst und mit einer heiß gesättigten Lösung von Pikrinsäure in demselben Lösungsmittel vermischt. Beim Verdampfen des Alkohols in gelinder Wärme trat eine Trübung ein und beim Erkalten schied sich dann das Pikrat in langen gelben Nadeln ab, welche abgesaugt, mit wenig verdünntem Alkohol nachgewaschen und an der Luft getrocknet wurden. Der Schmelzpunkt der Nadeln lag bei 65 bis 70° C. (unkorr.). Beim Umkristallisieren zersetzten sich dieselben und zeigten die ausgeschiedenen Krystalle nahezu den Schmelzpunkt der Pikrinsäure.

v. Goedicke[1], dessen Vorschriften genau befolgt wurden, hat das Pikrat des Hofmann'schen Äthers dargestellt. Er gibt einen Schmelzpunkt von 53° an, doch ist aus der ganzen Arbeit nicht zu ersehen, ob dieses und die anderen dargestellten Pikrate das Umkristallisieren ohne Zersetzung vertragen. Generell wird angegeben, daß die Verbindungen der Pikrinsäure mit den Phenolen und Ketonen schon bei 100° oder im Exsiccator über Schwefelsäure sich zersetzen.

Meine nächste Aufgabe war nun eine billigere und raschere Methode zur Darstellung der Diäthersäure auszuarbeiten. Gräbe und Martz[2] haben nun gezeigt, daß die Einwirkung von Dimethylsulfat bei der Gallussäure ganz ähnlich verläuft, wie die des Diazomethans und es hat sich infolgedessen auch hier die Anwendung des Dimethylsulfats am besten empfohlen. Vorläufige Versuche zeigten, daß man zur Darstellung einer Diäthersäure einen größeren Überschuß von Kali und Dimethylsulfat wird anwenden müssen. Andrerseits war unter diesen

[1] Ber. XXVI, 3045 (1893).

[2] Ber. XXXVI, 215 (1903).

Bedingungen die Bildung namhafter Mengen Triäthersäure nicht zu umgehen.

5 *g* Pyrogallocarbonsäure, in wenig Alkohol gelöst, wurden mit einer wässerigen Lösung von 4 Molekülen Kalihydrat und hierauf mit vier Molekülen Dimethylsulfat versetzt und gut geschüttelt. Nach vollendeter Reaktion ließ ich neuerlich vier Moleküle Kalihydrat und Dimethylsulfat einwirken und kochte endlich das Gemisch eine Stunde am Rückflußkühler. Beim Inswassergießen des erkalteten Reaktionsproduktes schied sich ein Öl aus, welches mit Äther aufgenommen wurde. Der beim Schütteln der ätherischen Lösung mit kalter wässeriger Lauge verbleibende unlösliche Anteil erwies sich als Triätherester, indem er beim Verseifen eine Säure vom Schmelzpunkte 97 bis 99° C. (unkorr.), also Triäthersäure lieferte. Der kalilösliche Teil gab beim Ansäuern und Ausäthern einen öligen Rückstand. Derselbe wurde mit verdünnter, wässeriger Lauge gekocht, angesäuert und ausgeäthert. Die aus dem Äther erhaltene Substanz konnte aus Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkristallisiert werden und schied sich dabei in schönen langen Nadeln ab, die den Schmelzpunkt von 167 bis 170° C. (unkorr.) zeigten, folglich Diäthersäure waren. Die Ausbeute an Dimethylpyrogallocarbonsäure betrug etwa 40 % der theoretischen. Ein etwas besseres Resultat (50 %) läßt sich erzielen, wenn zweimal nur je drei Moleküle Kali und Dimethylsulfat angewendet werden und jedesmal nach vollendeter Reaktion eine halbe Stunde gekocht wird. Die so gewonnene Substanz gab bei 100° getrocknet eine mit der Theorie übereinstimmende Methoxylzahl.

0·1980 *g* Substanz gaben nach Zeisel 0·4709 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_2(OCH_3)_3.(OH).COOH$
CH_3O.....	31·41	31·31

Verringert man den Zusatz von Kali und Dimethylsulfat noch mehr, so bildet sich bereits in namhafter Menge die Monoäthersäure, welche von der Diäthersäure schwer zu trennen ist.

Zum Schluß möchte ich noch einen Versuch erwähnen, der zur besseren Charakterisierung der Dimethyläthergallussäure von Herzig und Pollak[1] dienen sollte. Diese Säure soll bekanntlich mit der Syringasäure stellungsisomer sein und da die Schmelzpunkte beider Substanzen keine große Differenz zeigten, wurde auch der Ester dargestellt, um ihn mit dem Ester der Syringasäure vergleichen zu können.

5·5 *g* der Dimethyläthergallussäure wurden mit 50 cm^3 Methylalkohol versetzt und hierauf die Lösung mit Chlorwasserstoffgas gesättigt. Nach einstündigem Kochen wurde neuerlich mit Chlorwasserstoffgas gesättigt, dann im Vakuum abdestilliert und der Rückstand mit Äther und Wasser aufgenommen. Die ätherische Lösung gab nach dem Waschen mit Kaliumbicarbonat, beim Abdestillieren einen kristallinischen Rückstand, der wiederholt aus Alkohol umkristallisiert den konstanten Schmelzpunkt von 81 bis 83° C. (unkorr.) zeigte. Die Methoxylbestimmung der vakuumtrockenen Substanz stimmte auf die Formel des Dimethyläthergallussäuremethylesters.

0·2061 *g* Substanz gaben nach Zeisel 0·6975 *g* Jodsilber.

in 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_2(OCH_3)_2(OH).COOCH_3$
CH_3O	44·70	43·86

Der Versuch hatte nicht den gewünschten Erfolg, da der Schmelzpunkt des Methylesters der Syringasäure nach Körner bei 83·5° liegt. Übrigens ist sehr bald nachdem der Ester erhalten wurde, durch die Publikation von Graebe und Martz[2] bekannt geworden, daß auch Körner diesen isomeren Ester dargestellt, aber nicht beschrieben hat.

Immerhin soll aber noch bemerkt werden, daß der reine analysierte Ester beim Verseifen die Diäthersäure vom Schmelzpunkte 189 bis 192° C. liefert, während Syringasäure bei 202° C. schmilzt.

[1] Monatshefte für Chemie. XXIII, 704 (1902).

[2] Ber. XXXVI, 215 (1903).

Über die Chromate von Zink und Cadmium

von

Max Gröger.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Staatsgewerbeschule in Wien, I.

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. April 1904.)

Die bei einer früheren Untersuchung[1] zuerst beobachtete Verschiedenheit des Verhaltens der Chromate von Kalium, Natrium und Ammonium bei der Fällung von Kupfersalzlösungen ließ es lohnend erscheinen, die Wirkung dieser Fällungsmittel auch an anderen Metallsalzlösungen zu erproben. Im nachfolgenden seien die bei der Fällung von Zink- und Cadmiumsalzen mit Alkalichromaten gemachten Beobachtungen beschrieben. Um Wiederholungen zu vermeiden, sei hier im voraus bemerkt, daß alle Versuche, bei denen im folgenden nähere Angaben über Konzentration und Temperatur der verwendeten Lösungen fehlen, mit äquivalentnormalen Lösungen bei Zimmertemperatur ausgeführt wurden.

1. Zinkchlorid und Kaliumchromat.

Zur Bereitung der Zinklösung wurde die berechnete Menge einer konzentrierten klaren Lösung von reinem Zinkchlorid von gewichtsanalytisch bestimmtem Zinkgehalt im Literkolben fast bis zur Marke mit Wasser verdünnt; es schied sich dabei etwas basisches Zinkchlorid aus, das durch vorsichtigen Zusatz von Salzsäure eben in Lösung gebracht wurde. Die nach dem Auffüllen bis zur Marke und Durch-

[1] Sitzungsberichte der kaiserl. Akademie der Wissenschaften in Wien. Mathem.-naturw. Klasse; Bd. CXII, Abt. II b, Mai 1903, p. 263.

mischen erhaltene klare Zinkchloridlösung trübte sich bei weiterem Verdünnen mit Wasser nicht mehr.

Die Lösung des Kaliumchromates wurde mit gewogenen Mengen des reinen trockenen kristallisierten Salzes hergestellt. Beim Vermischen der Kaliumchromat- und Zinkchloridlösung in beliebigem Verhältnisse bildet sich stets ein gelber, körniger, sich rasch absetzender Niederschlag und eine orangegelbe Lösung. Zunächst wurden die mit Zinksalzüberschuß erhaltenen Niederschläge untersucht.

Ein aus zwei Volum der Zinkchlorid- und ein Volum der Kaliumchromatlösung erhaltener Niederschlag wurde gleich nach der Fällung zu gleichen Teilen *a)* auf gehärtetem Filter abgesaugt und ohne auszuwaschen auf porösen Ton gestrichen, *b)* auf dem Filter vor der Pumpe mit kaltem Wasser chloridfrei gewaschen und *c)* so lange mit erneuten Mengen kochenden Wassers digeriert, als im Dekantat noch Chromsäure nachweisbar war. Die Analyse der im Wasserbadtrockenschranke getrockneten Niederschläge ergab:

	Prozente			Molekularverhältnis		
	ZnO	K_2O	CrO_3	ZnO	K_2O	CrO_3
für *a*	37·12	10·79	46·08	1	0·251	1·010
» *b*	38·02	10·56	45·57	1	0·239	0·975
» *c*	67·15	0·18	21·11	1	0·002	0·255.

Daraus geht hervor, daß trotz des großen Zinksalzüberschusses, der bei der Fällung zur Anwendung kam, eine Kaliumverbindung ausfällt, die durch rasches Auswaschen mit kaltem Wasser nur wenig verändert wird. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $4ZnO.K_2O.4CrO_3.3H_2O$.

Durch andauernde Behandlung mit heißem Wasser hinterläßt die Verbindung schließlich das unlösliche basische Zinkchromat $4ZnO.CrO_3.3H_2O$, oder $ZnCrO_4.3Zn(OH)_2$, ein dunkelgelbes lockeres Pulver, während gleichzeitig vorwiegend Kaliumbichromat, daneben aber auch Zinkchromat in Lösung geht.

Um den Einfluß der Konzentration der zur Fällung verwendeten Lösungen auf die Zusammensetzung des ausfallenden Kaliumzinkchromates zu untersuchen, wurden

d) unter Beibehaltung desselben Volumverhältnisses Dreifachnormallösungen verwendet. Der sogleich nach der Fällung wie früher, mit kaltem Wasser rasch ausgewaschene Niederschlag enthielt, bei 100° getrocknet:

Prozente			Molekularverhältnis		
ZnO	K_2O	CrO_3	ZnO :	K_2O :	CrO_3
37·99	10·67	45·68	1	0·243	1

hatte also dieselbe Zusammensetzung wie der aus Einfachnormallösungen erhaltene.

Beim Glühen gibt das Kaliumzinkchromat Sauerstoff ab und hinterläßt einen Rückstand, aus welchem Wasser neutrales Kaliumchromat auszieht, unter Zurücklassung von unlöslichem braunvioletten Zinkchromit. Der wässerige Auszug des Glührückstandes enthält fast genau ein Viertel der in der Ausgangssubstanz vorhandenen Chromsäuremenge. Es wurden gefunden:

	Prozente CrO_3		
	insgesamt	nach dem Glühen wasserlöslich	Quotient
in *a*..	46·08	11·45	4·02
» *b*..	45·57	11·21	4·06
» *d*..	45·68	11·32	4·03

Die Zersetzung erfolgt also nach der Gleichung:

$$2\,(4ZnO.K_2O.4CrO_3.3H_2O) = 2K_2CrO_4 + (8ZnO + 3Cr_2O_3) + O_2 + 6H_2O.$$

Die Menge des Glührückstandes berechnet sich daraus zu 85·57%; gefunden wurden: für *a)* 85·96, für *b)* 85·99 und für *d)* 86·11%.

Nun wurden Fällungen mit Chromatüberschuß vorgenommen. Ein Niederschlag aus zwei Volum Kaliumchromat- und ein Volum Zinkchloridlösung wurde gleich nach der Fällung, so wie eben angeführt, zum Teil *a)* ohne Auswaschen auf Ton gestrichen, *b)* auf dem Filter rasch mit kaltem Wasser chloridfrei gewaschen und *c)* mit kochendem Wasser behandelt, bis das Dekantat chromsäurefrei geworden. Bei 100° getrocknet enthielt:

	Prozente			Molekularverhältnis		
	ZnO	K_2O	CrO_3	ZnO :	K_2O :	CrO_3
a	33·88	15·46	45·55	1	0·394	1·094
b	34·11	14·84	44·73	1	0·376	1·067
c	68·34	0·18	19·85	1	0·002	0·236

Der Niederschlag ist nur wenig chromsäure-, aber bedeutend kalireicher, als der aus gleich konzentrierter Lösung mit Zinksalzüberschuß dargestellte. Durch rasches Auswaschen mit kaltem Wasser wird er nur wenig verändert, durch andauernde Behandlung mit kochendem Wasser gibt er wieder das basische Zinkchromat $ZnCrO_4 . 3Zn(OH)_2$ als unlöslichen Rückstand.

Die Konzentration der aufeinanderwirkenden Lösungen hat bei Anwendung eines Chromatüberschusses im Gegensatz zu der eines Zinksalzüberschusses einen sehr bedeutenden Einfluß auf die Zusammensetzung des Niederschlages. Dreifachnormallösungen von Kaliumchromat und Zinkchlorid, im Volumsverhältnisse 2 : 1 gemischt, gaben eine Fällung, die nach raschem Auswaschen mit kaltem Wasser, bei 100° getrocknet

Prozente			Molekularverhältnis		
ZnO	K_2O	CrO_3	ZnO :	K_2O :	CrO_3
31·20	17·54	46·89	1	0·486	1·222

enthielt, also bedeutend kali- und chromsäurereicher, als die auf gleiche Weise aus Einfachnormallösungen erhaltene war.

Die mit Chromatüberschuß erzeugten Niederschläge sind viel tiefer gelb, als die mit Zinksalzüberschuß dargestellten; bleiben sie aber mit der Mutterlauge längere Zeit in Berührung, so nehmen sie allmählich die zitronengelbe Färbung und auch die Zusammensetzung dieser an. Ein aus zwei Volum Kaliumchromat- und ein Volum Zinksalzlösung gewonnener Niederschlag enthielt, nachdem er zwei Wochen mit der Mutterlauge in Berührung geblieben und dann durch porösen Ton von eser größtenteils befreit worden war, nach dem Trocknen

Prozente			Molekularverhältnis		
ZnO	K_2O	CrO_3	ZnO :	K_2O :	CrO_3
37·30	11·31	46·63	1	0·262	0·995.

Nach diesen Versuchen scheint die Wirkung eines Überschusses von Kaliumchromat darin zu bestehen, daß dieses der primär entstehenden Verbindung $4ZnO.K_2O.4CrO_3.3H_2O$ Chromsäure entzieht, unter Bildung eines stärker basischen Chromates, welches im Entstehungszustande eine der austretenden Chromsäuremenge entsprechende Menge Kaliumchromat (vielleicht auch Kaliumbichromat) absorbiert unter geringer Steigerung des Chromsäure- und bedeutender des Kaligehaltes. Die Annahme, daß hier nur Absorption und nicht eigentliche chemische Bindung des Kaliumchromates vorliegt, läßt auch die mit der Konzentration der Lösungen stark wechselnde Zusammensetzung des Niederschlages und den allmählichen Übergang in die stabilere Verbindung $4ZnO.K_2O.4CrO_3.3H_2O$ erklärlich erscheinen.

Philippona und Prüssen[1] haben Kaliumzinkchromat durch allmähliches Eingießen von Zinksulfatlösung in einen großen Überschuß von Kaliumchromat und darauffolgendes Auswaschen bis zur vollständigen Entfernung der Sulfate aus Filtrat und Niederschlag dargestellt. Sie geben dafür die Formel $5ZnO.K_2O.4CrO_3.6H_2O$. Die von ihnen eingeschlagene Methode der Analyse der Verbindung — Trennung von Zink und Chrom durch Kochen der Lösung des Chromates in sehr verdünnter Salzsäure mit überschüssigem Natriumkarbonat — ist ungenau, sie läßt den Gehalt an Zink zu hoch, an Chrom zu niedrig erscheinen. Nach Freese[2] ist die Verbindung ein Doppelsalz von Kaliumbichromat und viertelchromsaurem Zink ($K_2Cr_2O_7 + Zn_4CrO_7 + 3H_2O$), in welche Komponenten sie nach ihm bei der Einwirkung kochenden Wassers zerfällt. Ein solch glatter Zerfall findet jedoch keineswegs statt, bei wiederholtem Auskochen des Niederschlages mit Wasser geht zwar anfangs vorwiegend Kaliumbichromat in Lösung, immer aber auch etwas Zinkchromat, in den späteren Waschwässern überwiegt letzteres. Im Waschwasser kommt auch nach Abzug einer dem Kaliumbichromat entsprechenden Chromsäuremenge auf die gleiche

[1] Annalen der Chemie und Pharmazie, 149, p. 92 (1869).

[2] Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, 1869, p. 478.

Menge Zinkoxyd viel mehr Chromsäure als im Niederschlag, so daß aus der Zusammensetzung des schließlich verbleibenden viertelchromsauren Zinks $4ZnO.CrO_3.3H_2O$ kein Schluß auf die ursprüngliche Zusammensetzung des Kaliumzinkchromates gezogen werden kann.

Bei der behufs Nachprüfung dieser Angaben wiederholten Darstellung der Verbindung aus Zinksulfat ergab sich, daß bei Anwendung eines Chromatüberschusses die Zusammensetzung des Niederschlages wieder sehr von der Konzentration der verwendeten Lösungen abhängig ist und daß er bei Benützung eines Zinksulfatüberschusses sulfalthaltig wird. Eine Fällung aus zwei Volum Zinksulfat- und ein Volum Kaliumchromatlösung enthielt, nachdem mit kaltem Wasser nur so lange ausgewaschen worden, bis im Filtrat Sulfat nicht mehr nachgewiesen werden konnte, neben 40·78% CrO_3 3·51% SO_3.

Eben, um diesen (schon bei der Darstellung des Kaliumkupferchromates beobachteten) teilweisen Ersatz der Chromsäure durch Schwefelsäure zu vermeiden, wurden in vorliegender Arbeit nicht die Sulfate, sondern die Chloride der Metalle zur Darstellung der Chromate verwendet.

2. Zinkchlorid und Natriumchromat.

Sulfatfreie Natriumchromatlösung wurde durch Vermischen berechneter Mengen der Lösungen von reinem schwefelsäurefreien Chromtrioxyd und Natriumkarbonat dargestellt.

Die Lösung des Zinkchlorids wurde mit der des Natriumchromates *a)* im Volumverhältnisse 2 : 1, *b)* im Volumverhältnisse 1 : 2 gemischt. In beiden Fällen entstand ein sehr voluminöser gelber Niederschlag. Da wegen der schleimigen Beschaffenheit der Niederschläge an eine zur Ermittlung ihrer ursprünglichen Zusammensetzung hinreichend weitgehende Entfernung der Mutterlauge durch bloßes Aufstreichen auf porösen Ton nicht zu denken war, so wurden sie vor der Saugpumpe mit kaltem Wasser zehnmal unter jedesmaligem Vollgießen des Filters ausgewaschen. Die zuletzt ablaufenden

Waschwässer waren fast farblos. Nach dem Trocknen im Wasserbadtrockenschrank enthielt:

	Prozente			Molekularverhältnis		
	ZnO	Na_2O	CrO_3	ZnO	Na_2O	CrO_3
a	67·33	0·08	21·18	1	0·002	0·255
b	68·17	0·22	19·80	1	0·004	0·237.

Eine dem Kaliumzinkchromat analoge Natriumverbindung entsteht also dabei nicht, sondern ein basisches Zinkchromat, welches mit dem aus Kaliumzinkchromat durch kochendes Wasser erhaltenen gleiche Zusammensetzung ($4ZnO.CrO_3.3H_2O$) besitzt, aber, getrocknet, nicht wie dieses ein lockeres Pulver, sondern eine hornartige Masse bildet.

3. Zinkchlorid und Ammoniumchromat.

Die zu den folgenden Versuchen angewendete Ammoniumchromatlösung wurde durch Vermischen berechneter Mengen von Lösungen reinen schwefelsäurefreien Chromtrioxydes mit Ammoniak bereitet.

Zinkchlorid gab damit einen dunkelgelben körnigen Niederschlag. Ein solcher Niederschlag aus zwei Volum Zinkchlorid- und ein Volum Chromatlösung wurde gleich nach der Fällung *a)* auf porösem Ton von der anhaltenden Mutterlauge möglichst befreit, *b)* auf dem Filter vor der Saugpumpe mit kaltem Wasser bis zur Entfernung der löslichen Chloride rasch ausgewaschen.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Niederschläge ergab:

	Prozente			Molekularverhältnis		
	ZnO	$(NH_4)_2O$	CrO_3	ZnO	$(NH_4)_2O$	CrO_3
für *a*	43·27	7·75	43·77	1	0·279	0·822
» *b*	51·22	5·24	36·37	1	0·159	0·577.

Der ausfallende Niederschlag ist also wieder eine Ammoniumverbindung trotz des großen Zinksalzüberschusses, der angewandt wurde. Schon kurze Berührung mit dem Waschwasser bedingt starke Zersetzung der Verbindung.

Ein durch Fällung von zwei Volum Ammoniumchromat- und ein Volum Zinkchloridlösung erhaltener *c)* durch porösen Ton, *d)* durch Auswaschen mit kaltem Wasser von der Mutterlauge getrennter Niederschlag enthielt, bei 100° getrocknet:

	Prozente			Molekularverhältnis		
	ZnO	$(NH_4)_2O$	CrO_3	ZnO	: $(NH_4)_2O$:	CrO_3
c	37·40	11·74	48·29	1	0·489	1·050
d	37·27	11·64	47·65	1	0·486	1·042.

Dieser aus Chromatüberschuß erhaltene, tief orangegelb gefärbte Niederschlag wird durch rasches Auswaschen mit kaltem Wasser nur wenig verändert. Er ist bedeutend reicher an Chromsäure und Ammonium als der mit Zinksalzüberschuß dargestellte.

Um festzustellen, ob auch hier bei längerer Berührung mit der Mutterlauge, so wie bei dem auf analoge Art dargestellten Kaliumzinkchromat, eine Änderung der Zusammensetzung eintritt, wurden *e)* mit Zinkchlorid, *f)* mit Ammoniumchromatüberschuß dargestellte Niederschläge erst drei Wochen nach der Fällung von der Mutterlauge durch Aufstreichen auf Ton möglichst befreit und ohne auszuwaschen getrocknet und analysiert. Es enthielt:

	Prozente			Molekularverhältnis		
	ZnO	$(NH_4)_2O$	CrO_3	ZnO	: $(NH_4)_2O$:	CrO_3
e	43·33	7·85	44·02	1	0·282	0·826
f	35·72	12·40	49·00	1	0·541	1·115.

Die Änderung war geringfügig.

Das mikroskopische Bild der Niederschläge blieb während der Dauer des Versuches unverändert. Der mit Zinksalzüberschuß gefällte Niederschlag *e)* bestand aus mehr oder weniger trüben kugeligen Aggregaten und Trümmern solcher, der mit einem Überschuß von Ammoniumchromat dargestellte Niederschlag *f)* aus ganz klaren durchsichtigen dunkelgelben Kügelchen. Ob ersterer eine einheitliche Verbindung darstellt, ist zweifelhaft, eine einigermaßen wahrscheinliche Formel berechnet sich aus dem Ergebnisse der Analyse nicht, seine

Zusammensetzung entspricht auch nicht derjenigen der Kaliumverbindung, die auf gleiche Art erhalten worden. Letzterer aber dürfte nach dem Aussehen unter dem Mikroskope wohl eine einheitliche Verbindung sein, welcher, mit Rücksicht auf die Unvollständigkeit der Entfernung der Mutterlauge durch den porösen Ton, die Formel $2ZnO.(NH_4)_2O.2CrO_3.H_2O$ beigelegt werden kann.

Bei stärkerem Erhitzen dieser Verbindung findet plötzliche Zersetzung statt, wobei ein schwarzgrauer, pulveriger, aus Zinkoxyd und Zinkchromit bestehender Rückstand verbleibt, der durch die heftige Gasentwicklung (Stickstoff und Wasserdampf) großenteils verstäubt wird:

$$2ZnO.(NH_4)_2O.2CrO_3.H_2O = (2ZnO + Cr_2O_3) + N_2 + 5H_2O.$$

4. Cadmiumchlorid und Kaliumchromat.

Käuflich bezogenes, angeblich reines Cadmiumchlorid erwies sich stets als zinkhaltig. Zur Gewinnung eines zinkfreien Salzes wurde käufliches hellgelbes Cadmiumsulfid in heißer konzentrierter Salzsäure gelöst, die Lösung nach dem Verdünnen filtriert und mit einem großen Überschusse von reinem Ammoniumkarbonat gefällt. Nach längerer Digestion wurde das ausgefallene Cadmiumkarbonat abfiltriert, durch sorgfältiges Auswaschen von der zinkhaltigen Mutterlauge getrennt, getrocknet, durch Glühen in das Oxyd und dieses durch Salzsäure in das Chlorid übergeführt, welches zur Bereitung der Normallösungen diente.

Kaliumchromat gibt mit Cadmiumchlorid körnigkristallinische kanariengelbe Niederschläge. Wieder wurde ein Niederschlag aus zwei Volum Cadmiumchlorid- und ein Volum Kaliumchromatlösung *a)* durch porösen Ton, *b)* durch Auswaschen mit kaltem Wasser bis das Filtrat chlorfrei geworden, von der Mutterlauge getrennt und ebenso die Fällungen *c)* und *d)* aus ein Volum Cadmiumchlorid- und zwei Volum Kaliumchromatlösung behandelt. Nach dem Trocknen bei 100° enthielt:

	Prozente			Molekularverhältnis		
	CdO	K_2O	CrO_3	CdO	K_2O	CrO_3
a	48·13	9·09	37·06	1	0·257	0·988
b	48·38	8·88	37·21	1	0·249	0·987
c	47·19	9·61	37·50	1	0·277	1·019
d	48·30	8·91	37·45	1	0·251	0·994.

Das ausgefallene Chromat ist wieder eine Kaliumverbindung, ihre Zusammensetzung entspricht, gleichgültig, ob bei der Bildung das Cadmiumsalz oder das Chromat im Überschusse vorhanden war, der Formel $4\,CdO.K_2O.4\,CrO_3.3H_2O$.

Preis und Raymann[1] stellten Kaliumcadmiumchromat durch Vermischen der Lösungen von 10 *g* kristallisiertem Cadmiumsulfat und 7·6 *g* Kaliumchromat, Abgießen der Mutterlauge vom kristallinisch gewordenen Niederschlage, einmaliges Abspülen mit kaltem Wasser, Pressen zwischen Filtrierpapier und Trocknen her. Sie geben ihm die Formel $3CdO.K_2O.3CrO_3.3H_2O$. Nach den bei der Darstellung der Chromate von Kupfer und Zink aus den Sulfaten gemachten Erfahrungen war es naheliegend, in einem so dargestellten Präparat einen Gehalt an Schwefelsäure zu vermuten, welche Vermutung eine Nachprüfung des Verfahrens wünschenswert erscheinen ließ.

Es wurden 10 *g* kristallisiertes Cadmiumsulfat $3CdSO_4.8H_2O$ und 7·6 *g* Kaliumchromat in äquivalentnormaler Lösung gemischt, nach zwei Tagen der grobkörnige kristallinische Niederschlag zu gleichen Teilen *a)* auf gehärtetem Filter abfiltriert, abgesaugt und ohne Auswaschen auf porösen Ton gestrichen, *b)* vor der Saugpumpe auf dem Filter mit kaltem Wasser nur so lange gewaschen, bis das Filtrat sulfatfrei ablief. Die Analyse der getrockneten Präparate gab:

Prozente	für *a*	für *b*	berechnet für $3CdO.K_2O.3.CrO_3.3H_2O$,	berechnet für $4CdO.K_2O.4.CrO_3.3H_2O$
CdO	48·13	48.34	46·20	48·36
K_2O	9·28	9·18	11·31	8·88
CrO_3	36·37	36·36	36·01	37·71
SO_3	—	1·02	0·00	0·00
H_2O	—	5·20	6·48	5·09.

[1] Sitzungsber. der k. böhm. Ges. der Wissenschaften, Prag, 1879, p. 512.

Demnach ist das aus Sulfat erhaltene Kaliumcadmiumchromat mit dem aus Chlorid dargestellten wohl identisch. Bei Anwendung äquivalenter Mengen beider Salze wird nur ein geringer Teil der Chromsäure durch Schwefelsäure vertreten. Ein von löslichen Sulfaten durch Auswaschen mit kaltem Wasser befreiter Niederschlag aus zwei Äquivalenten Cadmiumsulfat und ein Äquivalent Kaliumchromat enthielt neben 35·31% CrO_3, 1·52% SO_3.

Durch kochendes Wasser wird Kaliumcadmiumchromat viel langsamer zersetzt als Kaliumzinkchromat. Ein aus 50 *cm*³ Cadmiumchlorid- und 50 *cm*³ Kaliumchromatlösung dargestellter Niederschlag wurde drei Tage lang auf kochendem Wasserbade mit je 250 *cm*³ Wasser vierundzwanzigmal, also im ganzen mit 6 *l* Wasser, durch Dekantation ausgewaschen. Die ersten tiefgelben Dekantate enthielten Kaliumbichromat, die späteren blaßgelben nicht, alle aber waren cadmiumhaltig. Zum Schlusse konnte ein Schwächerwerden der Gelbfärbung der aufeinanderfolgenden Dekantate nicht mehr wahrgenommen werden, so daß es den Anschein hatte, als ob das zurückbleibende kaliumfreie basische Cadmiumchromat als solches in kleiner Menge unzersetzt in Lösung ginge. Das Auswaschen wurde darum unterbrochen. Der ungelöste Rückstand, der nach dem Trocknen ein zitronengelbes lockeres Pulver bildete, enthielt:

Prozente			Molekularverhältnis		
CdO	CrO_3	H_2O (a. d. Diff.)	CdO	CrO_3	H_2O
67·04	23·00	9·96	1	0·44	1·06

und gab 84·53% Glührückstand (CdO und Cr_2O_3).

100 *cm*³ des filtrierten letzten Dekantates enthielten 0·005 *g* CrO_3 und gaben 0·0085 *g* Glührückstand. Auf dieselbe Menge Glührückstand kommt also im Dekantat eine bedeutend größere Menge Chromsäure als im Ungelösten, woraus hervorgeht, daß das basische Cadmiumchromat nicht unverändert, sondern unter Abspaltung von Chromsäure in Lösung geht. Die Ableitung einer Formel für dasselbe aus obiger Analyse ist untunlich, da die zum Schluß sehr langsam verlaufende Zersetzung durch Wasser nicht zu Ende geführt worden. Die

Verschiedenheit der von Freese (a. a. O.) und Malaguti und Sarzeau[1] für das auf gleiche Weise dargestellte basische Cadmiumchromat angegebenen Formeln $2CdO.CrO_3.H_2O$, beziehungsweise $5CdO.2CrO_3.8H_2O$ ist jedenfalls durch eine verschieden lange Dauer der Einwirkung kochenden Wassers bei ihren Versuchen zu erklären.

Die im Vergleich mit Zinkchromat weit größere Beständigkeit des Cadmiumchromates zeigt sich auch bei starkem Glühen. Kaliumcadmiumchromat gibt dabei eine Schmelze von schmutziggrüner Färbung. Während Wasser aus dem Glührückstande der Zinkverbindung das gesamte Kalium als normales Chromat mit Leichtigkeit auszieht und einen von Chromat freien Rückstand hinterläßt, wirkt es auf den Glührückstand der Cadmiumverbindung nur schwierig ein, es geht dabei sowohl Kalium als auch Cadmium als Chromat in Lösung. Der ungelöst bleibende Teil gibt mit verdünnter Schwefelsäure, unter Zurücklassung von grünem Chromoxyd, eine gelbe chromathaltige Lösung.

5. Cadmiumchlorid und Natriumchromat.

Beim Vermischen der Lösungen von Cadmiumchlorid und Natriumchromat bei gewöhnlicher Temperatur entsteht nur eine geringe Menge eines blaßgelben, anfangs flockigen, bald aber körnig werdenden Niederschlages, während die Hauptmenge des Cadmiums in Lösung bleibt.

Durch Vermischen von Cadmiumchlorid- mit Natriumchromatlösung im Volumverhältnisse *a)* 2 : 1 und *b)* 1 : 2 wurden zwei Niederschläge dargestellt, die nach 24 Stunden abfiltriert, abgesaugt und ungewaschen auf dem Filter trocknen gelassen wurden. Ein drittes Präparat *c)* wurde durch rasches Auswaschen des ersten mit kaltem Wasser bereitet. Es enthielt:

	Prozente			Molekularverhältnis		
	CdO	Na_2O	CrO_3	CdO :	Na_2O :	CrO_3
a.....	66·41	1·33	8·07	1	0·041	0·156
b.....	61·18	1·95	12·62	1	0·065	0·265
c.....	69·97	0·00	4·25	1	0	0·077.

[1] Annales de Chimie et de Physique [3], 9, p. 431.

Die Analysen zeigen, daß eine Natriumverbindung nicht entsteht. Der Niederschlag ist ein stark basisches Cadmiumchromat, welches beim Auswaschen leicht Chromsäure verliert. Der an der Luft getrocknete, ganz blaß schwefelgelbe lockere Niederschlag *c)* enthielt Cadmiumkarbonat, muß also ursprünglich neben basischem Chromat schon freies Cadmiumhydroxyd enthalten haben, welches aus der Luft Kohlendioxyd aufnehmen konnte; außerdem war er durch geringe Mengen basischen Cadmiumchlorides (1·02% Cl) verunreinigt.

Die klaren orangegelben Filtrate von der Bereitung der Niederschläge geben beim Erhitzen einen starken gelben, flockigen Niederschlag, der beim Abkühlen und Durchschütteln allmählich wieder in Lösung geht. Um das Verhalten des Natriumchromates mit dem des Kaliumchromates gegen Cadmiumchlorid bei höherer Temperatur zu vergleichen wurden 50 cm^3 Cadmiumchlorid- und 50 cm^3 Natriumchromatlösung heiß gemischt und auf kochendem Wasserbad wieder drei Tage lang mit je 250 cm^3 heißen Wassers 24mal durch Dekantation ausgewaschen. Auch dabei konnte zum Schluß ein Schwächerwerden der Gelbfärbung der aufeinanderfolgenden Dekantate nicht mehr wahrgenommen werden. Der ungelöste Rückstand war getrocknet, heller gelb und viel lockerer als der mit Kaliumchromat dargestellte; er enthielt:

Prozente			Molekularverhältnis				
CdO	CrO_3	H_2O (a. d. Diff.)	CdO	:	CrO_3	:	H_2O
68·17	18·18	13·65	1		0·342		1·428

und gab 82% Glührückstand (CdO und Cr_2O_3). Daß dieses stärkerbasische wasserreichere Cadmiumchromat noch nicht das Endprodukt der Einwirkung kochenden Wassers auf die ursprüngliche Fällung darstellt, ergab die Untersuchung des letzten Dekantates. 100 cm^3 davon gaben 0·0092 *g* Glührückstand und enthielten 0·0058 *g* CrO_3; es war somit relativ chromsäurereicher als das Ungelöste. Von der Aufstellung einer Formel für dieses basische Salz ist deshalb wieder abzusehen.

6. Cadmiumchlorid und Ammoniumchromat.

Beim Vermischen der Lösungen von Cadmiumchlorid und Ammoniumchromat bleibt die Flüssigkeit anfangs klar, bald aber beginnt die Ausscheidung eines dunkelgelben kristallinischen Niederschlages. Unter dem Mikroskop zeigt sich, daß er aus schiefwinkeligen kurzen Prismen besteht, die namentlich bei den mit Cadmiumchloridüberschuß erhaltenen Fällungen klar und durchsichtig, schön und regelmäßig entwickelt sind.

Ein Niederschlag *a)* und zwei Volum Cadmiumchlorid- und ein Volum Ammoniumchromatlösung wurde 24 Stunden nach der Fällung abfiltriert und durch Aufstreichen auf porösen Ton von der Hauptmenge der anhaftenden Mutterlauge getrennt, ein ebenso dargestelter Niederschlag *b)* mit kaltem Wasser auf dem Filter ausgewaschen, bis das Filtrat chlorfrei geworden, ein dritter Niederschlag *c)* aus ein Volum Cadmiumchlorid- und zwei Volum Chromatlösung ohne Auswaschen auf Ton gestrichen. Nach dem Trocknen bei 100° enthielt:

	Prozente			Molekularverhältnis		
	CdO	$(NH_4)_2O$	CrO_3	CdO	$(NH_4)_2O$	CrO_3
a.....	50·32	5·33	38·11	1	0·261	0·972
b.....	50·34	5·30	38·25	1	0·259	0·975
c.....	49·86	5·52	39·11	1	0·273	1·010.

Das ausgefallene Chromat ist also wieder eine Ammoniumverbindung. Seine Zusammensetzung ist unabhängig davon, ob die Bildung im Cadmiumsalz- oder Chromatüberschuß stattfindet. Durch schnelles Auswaschen mit kaltem Wasser wird die Zusammensetzung des Niederschlages kaum geändert, sie entspricht der Formel $4CdO.(NH_4)_2O.4CrO_3.3H_2O$.

Bei andauernder Behandlung des Niederschlages mit kochendem Wasser, die genau so ausgeführt worden, wie oben beschrieben, zeigte sich dieselbe Erscheinung, wie bei den mit Kalium- und Natriumchromat aus Cadmiumchlorid erhaltenen Fällungen, die Abnahme der Gelbfärbung der aufeinanderfolgenden Auszüge ward immer geringer, das schließlich ungelöst gebliebene ammoniumfreie basische Cadmiumchromat enthielt:

Prozente			Molekularverhältnis		
CdO	CrO_3	H_2O (a. d. Diff.)	CdO	CrO_3	H_2O
67·00	23·40	9·60	1	0·448	1·02.

Beim Glühen hinterläßt das Ammoniumcadmiumchromat einen grünlich graubraunen Rückstand, der Cadmiumoxyd und Chromoxyd enthält; Verstäubung tritt dabei nicht ein.

Alle in dieser und der eingangs erwähnten Arbeit bei der Fällung der Chloride von Kupfer, Zink und Cadmium mit Alkalichromaten gemachten Beobachtungen kurz zusammenfassend, läßt sich sagen:

1. Natriumchromat fällt natriumfreie basische Chromate, Kalium- und Ammoniumchromat hingegen geben Kalium-, beziehungsweise Ammoniumdoppelchromate.

2. Die Zusammensetzung der Niederschläge ist im allgemeinen verschieden, je nachdem ein Überschuß des Schwermetallsalzes oder des Alkalichromates angewendet wird. Eine Ausnahme machen die Cadmiumdoppelchromate.

3. Beständiger sind zumeist die mit einem Überschuß des Schwermetalles erhaltenen Verbindungen. Von diesen zeigen die Salze

$$4CuO.\ K_2O\ .4CrO_3.3H_2O$$
$$4ZnO.\ K_2O\ .4CrO_3.3H_2O$$
$$4CdO.\ K_2O\ .4CrO_3.3H_2O$$
$$4CdO.\ (NH_4)_2O.4CrO_3.3H_2O$$

analoge Zusammensetzung, man kann sie als basische Salze der Monochromsäure H_2CrO_4, oder auch der Bichromsäure $H_2Cr_2O_7$ auffassen:

$$M\begin{cases} OH \\ M\begin{cases} CrO_4 \\ CrO_4 - R \end{cases} \end{cases} + H_2O \quad \text{oder} \quad M\begin{cases} OH \\ M\begin{cases} O \\ Cr_2O_7 - R \end{cases} \end{cases} + H_2O$$

(M bedeute das zweiwertige Schwermetall, R das einwertige Alkalimetall).

4. Die mit Chromatüberschuß erhaltenen Fällungen zeigen meist eine von der Konzentration der verwendeten Lösungen abhängige Zusammensetzung und sind leichter veränderlich. Nur bei Zink ist der mit einem Überschuß von Ammoniumchromat gefällte Niederschlag beständiger, als der mit Zinkchloridüberschuß erhaltene und konnte für ihn die Formel

$$2ZnO.(NH_4)_2O.2CrO_3.H_2O$$

oder

$$Zn\begin{matrix} OH \\ CrO_4 \end{matrix} -NH_4$$

aufgestellt werden.

5. Alle diese Chromate werden durch Wasser zersetzt. Das Endprodukt der Einwirkung des Wassers ist bei den Chromaten des Kupfers $CuCrO_4.2Cu(OH)_2$, bei denen des Zinkes $ZnCrO_4.3Zn(OH)_2$, bei Cadmiumchromat wurde es noch nicht erreicht wegen der langen Zeit, welche die vollständige Zersetzung beansprucht.

Die in oben angeführten Beleganalysen gegebenen Zahlen wurden in folgender Art gewonnen:

Chromsäurebestimmung. Etwa 0·1 *g* des Chromates wurde in einem abgekühlten Gemisch von 2 cm^3 konzentrierter Schwefelsäure und 50 cm^3 Wasser in einem mit eingeschliffenem Glasstöpsel verschließbaren Fläschchen gelöst, 1 *g* Jodkalium zugesetzt, das Fläschchen verschlossen, nach zehn Minuten mit ausgekochtem und wieder abgekühltem Wasser auf etwa 300 cm^3 verdünnt und das ausgeschiedene Jod mit Zehntelnormalthiosulfatlösung, unter Verwendung löslicher Stärke als Indikator, titriert.

Zinkbestimmung. Etwa 1 *g* der Substanz wurde im Platintiegel über blaugrüner Bunsenflamme bis zur Gewichtskonstanz geglüht, der Glührückstand mit heißem Wasser ausgezogen, solange noch Alkalichromat in Lösung ging, die Lösung verdampft und der Trockenrückstand gewogen. Durch Abzug des wasserlöslichen Teiles und einer dem vorherbestimmten Chromsäuregehalt entsprechenden Menge Chromoxyd vom

Glührückstand wurde die Menge des Zinkoxydes gefunden. Der Glührückstand des Ammoniumzinkchromates konnte wegen starken Verstäubens, welches auch bei vorsichtigstem Erhitzen eintrat, nicht unmittelbar bestimmt werden. Durch vorheriges Zumischen einer gewogenen Menge Zinkoxyd, Durchfeuchten mit Wasser und darauffolgendes Trocknen und Glühen ließ sich die Verstäubung vermeiden. Kontrollbestimmungen, bei welchen die Trennung des Zinkes vom Chrom durch Schmelzen mit Soda und Salpeter vorgenommen wurde, gaben für den Zinkgehalt die gleichen Werte, wurden aber wegen der starken Abnützung der Platintiegel durch die Schmelze nicht jedesmal ausgeführt.

Cadmiumbestimmung. Etwa 1 *g* des Chromates wurde mit 2 cm^3 Wasser und 2 cm^3 konzentrierter Schwefelsäure durchfeuchtet, im bedeckten Becherglas langsam Alkohol zugetröpfelt, mit heißem Wasser auf 100 cm^3 verdünnt und bis zur Sättigung Schwefelwasserstoff eingeleitet. Das ausgefällte Cadmiumsulfid wurde nach der von Treadwell[1] beschriebenen Art in wasserfreies Cadmiumsulfat übergeführt und als solches gewogen.

Bestimmung von Kalium oder Natrium. Die salzsaure Lösung des Chromates wurde mit Alkohol reduziert, Cadmium durch Schwefelwasserstoff, Zink und Chrom durch Schwefelammonium ausgefällt. Das eingedampfte Filtrat wurde nach Verjagung des Salmiaks mit Schwefelsäure abgeraucht und die zurückbleibenden wasserfreien Alkalisulfate gewogen.

Ammoniumbestimmung. Aus der Lösung der Chromate in verdünnter Schwefelsäure wurde durch Kochen mit überschüssigem Ätzkali nach der von Reinitzer[2] beschriebenen, ebenso einfachen als zuverlässigen Arbeitsweise Ammoniak ausgetrieben und nach der jodometrischen Methode[3] bestimmt.

Die Untersuchung über das Verhalten der Alkalichromate gegen die Schwermetallchloride wird fortgesetzt.

---

[1] Lehrbuch der analytischen Chemie, 2. Auflage, 2. Bd., p. 130.

[2] Zeitschrift für angewandte Chemie, 1894, p. 574.

[3] Zeitschrift für angewandte Chemie, 1890, p. 353.

Zur Chemie des Fliegenpilzes (Amanita muscaria L.)

von

Dr. **Wilhelm Heinisch** und Dr. **Julius Zellner.**

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. März 1904.)

Die eigentümlichen und bisher nicht aufgeklärten Verschiedenheiten, welche zwischen dem natürlichen und dem künstlichen Muscarin bestehen, haben uns veranlaßt, das Studium des ersteren in Angriff zu nehmen. Da nun aus der einschlägigen Literatur hervorgeht, daß eine wesentliche Schwierigkeit darin liegt, das im Fliegenpilze nur in geringer Menge vorkommende und mühsam isolierbare Muscarin in genügender Menge darzustellen, so haben wir bedeutende Quantitäten des Rohmaterials angekauft und in Arbeit genommen, um eine genauere Untersuchung des Muscarins zu ermöglichen. Bei dieser Gelegenheit gelangten wir natürlich auch in den Besitz größerer Mengen der anderen im Fliegenpilze enthaltenen Stoffe und glaubten auch die Untersuchung dieser in den Kreis unserer Betrachtung ziehen zu sollen, umsomehr als Vorversuche ergeben hatten, daß auf diesem verhältnismäßig wenig erforschten Gebiete der Pilzchemie noch eine Fülle interessanter Tatsachen festzustellen möglich ist.

In der vorliegenden ersten Mitteilung wollen wir über die Untersuchung der mineralischen und der in Petroläther löslichen Bestandteile des Fliegenpilzes berichten. Das Material stammte teils aus Obersteiermark (im Folgenden mit I bezeichnet) teils aus Südböhmens Granitgegend (II). 100 *g* der Pilze, gesammelt bei regenloser Witterung auf ziemlich

trockenem Waldboden, lieferten nach vollständigem Trocknen der dünngeschnittenen Stücke durch die Sonnenwärme 14 *g* trockenes Material. Dasselbe nahm jedoch nach längerem Liegen bei gewöhnlicher Temperatur wieder etwas Feuchtigkeit auf, so daß das Gewicht schließlich 14·9 *g* betrug. Mit solchem lufttrockenen Material wurde die Untersuchung begonnen.

Es enthält:

	I	II
Feuchtigkeit bei 110° bestimmt	13·89%	15·44%
Daraus berechnet sich ein Wassergehalt der ursprünglichen Pilze	87·17%	87·40%

Da vollständige Analysen von Pilzaschen in nicht gar großer Zahl vorliegen,[1] so haben wir die quantitative[2] Untersuchung der Pilzasche nicht für überflüssig gehalten. Die Asche war in beiden Fällen von graugrüner Farbe und sehr hygroskopisch.

Der Aschengehalt betrug:

	I	II
Von der lufttrockenen Substanz	6·88%	7·21%
Von der bei 110° getrockneten Substanz	7·98%	8·53%
Von den frischen Pilzen	1·02%	1·05%

100 Teile der Asche enthalten bei:

	I	II
K	44·00	41·10
Na	0·24	0·58
Mg	1·37	1·25
Ca	0·53	0·21
Al	2·46	1·26
Fe	0·12	0·06
Mn	Spur	Spur
PO_4	23·13	20·77
SO_4	3·08	2·46

[1] Cailletet, Compt. rend. 82, 1205. — Fritsch, Archiv d. Pharmazie 27, 193. — König, Chemie der Nahrungs- und Genußmittel, 3. Aufl. II. Bd. p. 762.

[2] Eine qualitative Analyse der Fliegenpilzasche rührt von J. Kaiser (Dissert. Göttingen, 1862) her.

	I	II
Cl	6·88	6·41
SiO_3 (in Na_2CO_3 Lösliches)	0·88	7·38
Unlösliches. Sand, Glimmer etz.	5·87	8·33
CO_3, O, Verlust	11·44	10·19

Der erhebliche Prozentsatz an unlöslichen Bestandteilen und an Kieselsäure rührt von den während des Wachstumes aus dem Boden emporgehobenen, an dem Pilzkörper klebenden und von ihm eingeschlossenen Bodenpartikelchen her. Li, F, H_3BO_3 konnten in der Asche nicht nachgewiesen werden.

An dieser Stelle sei bemerkt, daß wir die Analyse II nach einem von uns teilweise modifizierten Verfahren ausgeführt haben, welches den Analysengang sehr vereinfacht und welches wir für die Analysen solcher Aschen als geeignet betrachten.

Die gewogene Probe wird mit HNO_3 zur Trockne gebracht, vom Unlöslichen und der abgeschiedenen Kieselsäure abfiltriert. Hierauf wird im Filtrat die Phosphorsäure in gewöhnlicher Weise mit Ammonmolybdat gefällt; statt der nun folgenden recht umständlichen Abscheidung des Molybdäns haben wir das Filtrat vom Phosphorsäureniederschlag mit NH_3 behandelt, wobei $Fe(OH)_3$ und $Al(OH)_3$ ausfallen, von den Hydroxyden abfiltriert und mit einem beträchtlichen Überschuß von Weinsäure versetzt. Durch Parallelversuche konnten wir uns überzeugen, daß auf diese Weise die Abscheidung von molybdänsaurem Calcium vermieden wird und daß es nun ganz einfach gelingt, das Ca mit NH_3 und $(NH_4)_2C_2O_4$ sowie im Filtrate das Mg wie gewöhnlich auszufällen.

Was die obigen Analysenergebnisse anbelangt, so bestätigen sie die auch bei anderen Pilzaschen gemachte Erfahrung, daß der Gehalt an Alkalien (in unserem Falle K) und Phosphorsäure sehr hoch, hingegen an Ca auffallend gering ist. Der Chlorgehalt ist bedeutend höher, als er sonst in Pilzen gefunden wurde.

Nach möglichster Zerkleinerung der zähen Pilzstückchen (wobei nach vielen mühsamen Versuchen sich am

besten eine Fleischschneidemaschine bewährte) wurde das Material mit Petroläther vom Siedepunkte 40 bis 70° durch 14 Tage in großen Flaschen digeriert. Der bräunlich gefärbte Auszug wurde filtriert, der Petroläther soweit als möglich am Wasserbade abdestilliert und der Rest des Lösungsmittels im Glyzerinbade unter Einleiten von CO_2 bei 130° abgetrieben.

Der so erhaltene Extrakt enthält hauptsächlich Fett neben geringen Mengen brauner, harziger Bestandteile und einem ätherischen Öl von starkem, namentlich beim Erwärmen hervortretenden charakteristischen Geruch, wie er auch kochenden eßbaren Pilzen eigentümlich ist. Dieselben oder sehr ähnliche Riechstoffe sind also wohl in vielen Pilzen enthalten.

Die Menge des Fettes betrug 6% vom lufttrockenen Material oder 0·87% von den frischen Pilzen. Das Öl hat braune Farbe mit ganz schwach grünlicher Fluoreszenz. Es ist dünnflüssig und scheidet nach kurzem Stehen bei Zimmertemperatur einen kristallinischen Bestandteil ab. Quantitative Reaktionen an Pilzfetten sind, soweit uns bekannt, nur am Öle des Mutterkorns von Mjoën ausgeführt worden.[1] Für unsere Versuche haben wir das Öl samt seiner kristallinischen Ausscheidung verwendet. Es erstarrt bei 8 bis 9°. Der bei gewöhnlicher Temperatur ausgeschiedene feste Körper schmilzt bei 42 bis 44°. Oberhalb dieser Temperatur ist das Fett vollkommen klar. Die von uns im Material I bestimmten Konstanten sind folgende:

Spez. Gew. bei 15°	0·9166
Brechungsexponent bei 20°	1·460 bis 1·470
Schmelzpunkt des Fettes	8 bis 9°
Verseifungszahl	227
Säurezahl	177
Jodzahl	82

[1] Archiv d. Pharm., *234*, 278. Sonstige Literatur über Pilzfette: A. Zega, Chem. Zeitg., 1900, 285; R. Böhm, Chem. Zentralbl., 1885, 250; A. Zega, Chem. Zeitg., 1902, I, 10; Schrader, Schweiger's Journal, *33*, 393; Fritsch, Chem. Zentralbl., 1889, I, 543; König l. c. p. 761.

Hehner'sche Zahl ..... 97·93
Schmelzpunkt der unlöslichen Fettsäuren ..... 10°
Reichert-Meissel'sche Zahl ..... 4·4

Beim Anblick dieser Zahlen fällt sogleich die außerordentlich hohe Säurezahl ins Auge. Aus derselben geht hervor, daß das Öl vorwiegend aus freien Fettsäuren besteht. Ob auch das Öl des frischen Pilzes so reich an freien Fettsäuren ist, oder ob die Abscheidung derselben erst bei längerer Aufbewahrung so wie beim Palmöl vor sich geht, können wir augenblicklich nicht entscheiden. Doch ist auch von einigen anderen Pilzfetten bekannt, daß sie freie Säure enthalten.[1]

Da in dem Fette Phosphor nachgewiesen werden konnte — herrührend von einem Gehalte an Lecithin — so wurde zur annähernden Berechnung der Menge desselben eine Phosphorbestimmung ausgeführt.[2]

3·521 *g* Fett gaben 0·039 *g* $Mg_2P_2O_7 = 0·0108\,g$ P. Daraus berechnet sich unter Zugrundelegung der Formel eines Palmitinsäurelecithins $C_{40}H_{82}NPO_9$ ein Lecithingehalt von 7·42%.

Zufolge des hohen Gehaltes an freien Fettsäuren ist das Öl ungemein leicht verseifbar. Die aus der Seife abgeschiedenen Fettsäuren bilden eine Emulsion, aus welcher sie sich erst nach langem Erhitzen klar abscheiden.

Das Öl zeigt die Elaïdinreaktion in ausgezeichneter Weise.

Farbenreaktionen:

KOH, bräunliche Seife.
HNO_3 konz., keine Reaktion.
Königswasser, konz., hellgelbe Färbung.
Sirupdicke H_3PO_4, keine Reaktion.
H_2SO_4, S. G. 1·64, keine Reaktion.

---

[1] Gérard, Chem. Zentralblatt, 1891, I, 363; Riegel, Jahrbuch d. Pharmazie VII, 225.

[2] Benedikt-Ulzer, Analyse der Fette, IV., Aufl. 155.

Konz. H_2SO_4. gibt eine tief rotbraune Färbung, welche mit Wasser in Gelbgrün umschlägt. Diese Reaktion rührt von einem Körper her, welcher im Fett nur in geringer Menge enthalten ist, hingegen im alkoholischen Auszuge sich reichlicher vorfindet und wahrscheinlich mit dem von Tanret im Mutterkorne aufgefundenen Ergosterin[1] identisch ist. Er besitzt nämlich den Fp. 154° und zeigt die Farbenreaktion des Ergosterins mit Schwefelsäure.

Zur weiteren Untersuchung des Fettes wurde zunächst der feste kristallinische Körper abgesaugt, auf Tonplatten getrocknet nnd unter Zusatz von Tierkohle mehrmals aus heißem Alkohol umkristallisiert. Er zeigte den konstanten Fp. 62° und erwies sich durch Aussehen und Löslichkeit als Palmitinsäure. Die Analyse des Mg-Salzes bestätigte dies.

0·476 *g* des Mg-Salzes lieferten 0·0355 *g* MgO.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $Mg(C_{16}H_{31}O_2)_2$
Mg.....	4·48	4·49

Das abgesaugte flüssige Fett wurde nun mit Kalilauge verseift und die getrocknete Seife mit Äther behandelt, um unverseifbare Bestandteile auszuziehen. Wir haben dieselben teils wegen ihrer geringen Menge, teils wegen ihres wenig einladenden Aussehens nicht näher untersucht. Cholesterin ist nicht vorhanden, wohl aber kleine Mengen des oben erwähnten Körpers vom Fp. 154°. Die Kaliseife wurde hierauf in Wasser gelöst und mit Chlorcalcium gefällt. Dann wurde das Filtrat von der Kalkseife mit Soda vom Ca befreit, zur Trockne gebracht und mit Alkohol extrahiert. In diesem Extrakte konnte nachgewiesen werden: Glyzerin, Cholin (Trimethylaminreaktion, Platindoppelsalz) und Buttersäure. Die niedrigeren Fettsäuren sind in so geringer Menge vorhanden, daß selbst bei der Verarbeitung großer Fettquantitäten nur Spuren davon nachgewiesen werden konnten.

[1] Chem. Zentralblatt, 1889, I, 421.

Die in Wasser unlöslichen Kalksalze wurden mit Salzsäure zerlegt, die Fettsäuren geschmolzen, gewaschen und in die Bleisalze verwandelt. Dieselben wurden getrocknet und mit Äther extrahiert, wobei der größte Teil in Lösung ging. Die in Äther unlöslichen Bleisalze wurden mit Salzsäure zerlegt, und die abgeschiedenen Fettsäuren unter Zusatz von Tierkohle einigemale aus heißem Alkohol umkristallisiert.

Das so erhaltene Produkt erwies sich durch Fp. 62° und sonstige Eigenschaften als Palmitinsäure. 0·415 *g* Salz lieferten 0·030 *g* MgO.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $Mg(C_{16}H_{31}O_2)_2$
Mg.....	4·33	4·49

Daraus ergibt sich, daß von festen Fettsäuren nur Palmitinsäure vorhanden ist.

Die in Äther löslichen Bleisalze wurden mit Salzsäure zerlegt und die flüssigen Fettsäuren getrocknet. Sie sind ziemlich dunkel gefärbt. Ihre Untersuchung ergab:

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{18}H_{34}O_2$
Säurezahl .	201·3	198·5
Jodzahl...	88·9	90·07

Aus diesen Zahlen erhellt, daß keine Linolensäuren vorhanden sind, was sehr bemerkenswert ist, da die Pflanzenfette außer der Ölsäure fast stets mehrfach ungesättigte Säuren enthalten. Die Ölsäure beträgt etwa 90% vom Gesamtfett.

Das Fliegenpilzfett besteht also der Hauptsache nach aus freier Ölsäure sowie aus freier Palmitinsäure; ferner ist ecithin vorhanden, kleine Mengen von Buttersäureglycerid, ndlich minimale Quantitäten von Ergosterin und anderen unerseifbaren Bestandteilen.

Die Beschaffung und Verarbeitung großer Mengen getrockneter Fliegenpilze ist uns nur durch eine Subvention der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften in Wien ermöglicht worden, welcher wir deshalb an dieser Stelle unseren ergebensten Dank aussprechen.

Zum Schlusse bitten wir die Fachgenossen, uns die Untersuchung des Ergosterins und Muscarins, welche voraussichtlich längere Zeit in Anspruch nehmen wird, freundlichst überlassen zu wollen.

Mikrochemischer Nachweis des Goldes mittels kolloidaler Färbung der Seidenfaser

von

Julius Donau.

Aus dem Laboratorium für allgemeine Chemie an der k. k. technischen Hochschule in Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. März 1904.)

In den Arbeiten »Mikrochemischer Nachweis von Alkalien und Säuren«[1] und »Notizen über die Lackmusseide«[2] hat Prof. Emich sich der mit Lackmus gefärbten Seidenfaser bedient, um an deren Veränderungen äußerst geringe Mengen von Säuren und Alkalien zu entdecken und angedeutet, daß man auch andere Reaktionen heranziehen könnte, deren Äußerungen am Seidenfaden oder einer anderen Faser zur Auffindung geringer Mengen von Stoffen dienen würden.

In dieser Hinsicht zogen die Färbungen, welche Zsigmondy[3], Henrich[4] und andere bei der Reduktion von Goldlösungen durch gewisse Substanzen erzielten, in erster Linie die Aufmerksamkeit auf sich; außerdem war auch der Umstand maßgebend, daß bis jetzt keine sehr empfindlichen mikrochemischen Goldreaktionen bekannt zu sein scheinen.[5] Eine solche auf dem angegebenen Weg zu suchen, war der Zweck vorliegender Arbeit.

---

[1] Monatshefte für Chemie, XXII, 670.

[2] Monatshefte für Chemie, XXIII, 76.

[3] Annalen der Chemie, 301. Bd., 29 bis 54.

[4] Berl. Ber., *36*, 609 bis 616.

[5] Über den mikrochemischen Nachweis des Goldes vergl. Behrens Anleitung zur mikrochemischen Analyse. 2. Aufl., 1899.

Bevor indes auf dieses Thema übergegangen wird, soll eingeschaltet werden, daß sich purpurne Lösungen des Goldes z. B. auch herstellen ließen, wenn man eine verdünnte wässerige oder angesäuerte Lösung von Goldchloridchlorwasserstoff in ein Gefäß brachte, das vorher mit einer wässerigen Tanninlösung ausgespült worden war; die Purpurfärbung trat bei gewöhnlicher Temperatur langsam, beim Erwärmen rasch ein und ging geradeso wie die Zsigmondysche bei Zusatz eines Neutralsalzes, z. B. Kochsalz, sofort in blau über, wobei gleichzeitig Gold gefällt wurde. Bei Anwendung größerer Mengen des Reduktionsmittels wurde die Goldlösung nicht rot, sondern grünlich bis bläulich, ebenfalls unter gleichzeitiger Fällung des Goldes. Ebenso erhielt man in angesäuerter oder wässeriger Goldlösung Purpurfärbung bei Zusatz eines verdünnten Lösungsgemisches von Zinnchlorür und Pyrogallol und nachherigem Erwärmen.

Es gelang auch, die Boraxperle durch Gold charakteristisch zu färben; die Blase wurde zuerst mit verdünnter Goldlösung benetzt und hierauf in der Oxydations- oder Reduktionsflamme der Bunsenflamme zur Perle verschmolzen; diese zeigte sich auch bei Anwendung sehr geringer Goldmengen stets schön rubinrot, wurde aber nach längerem Erhitzen blau und endlich farblos bei Anwesenheit geringer Goldmengen, sonst leberfarbig. Diese Reaktion ist vielleicht zum qualitativen Nachweis des Goldes geeignet.[1]

Die Tatsache, daß sich Wolle, Leinwand, Haare, Seide und dergleichen, die mit Goldlösung in Berührung waren, am Lichte bald purpurn färben, ist längst bekannt. Tompa[2] hat sie jüngst zu botanischen Zwecken verwertet und angegeben, daß die Faserstoffe schon von Natur aus die Fähigkeit besitzen, Gold auf sich niederzuschlagen; er begründet diese Eigen-

---

[1] Auf gleiche Weise gelang es, die Boraxperle auch durch andere Metalle zu färben; so färbten z. B. Platin die Perle rehbraun, Silber gelb mit starker Opaleszenz, Kadmium und Blei, beide nach Zusatz von etwas Zinkpulver gelb (nach dem Erkalten farblos). Offenbar handelt es sich auch hier um kolloidale Metallösungen. Näheres wird demnächst mitgeteilt werden.

[2] Zeitschrift für wissenschaftliche Mikroskopie 20, p. 24 bis 28.

schaft mit einem Gehalte der Fasern an Gerbsäure. Übrigens war vorliegende Arbeit schon im Gange, als Tompa's Mitteilung erschien.

Im folgenden wird gezeigt, wie die erwähnte Eigenschaft der Farbstoffe zu mikrochemischen Untersuchungen verwertet werden kann, und wie es damit gelingt, die Empfindlichkeitsgrenze der Goldreaktionen bedeutend zu erweitern.

Behandlung der Faser.

Es wurden vorläufig nur Seiden- und Baumwollfasern in Betracht gezogen. Bezüglich der Seidenfaser zeigte es sich, daß weder ganz rohe, noch eine durch lange Behandlung mit absolutem Alkohol und Äther peinlich gereinigte Seide besonders gute Resultate lieferte. Am wirksamsten schienen Fasern zu sein, die man aus Rohseide durch drei- bis vierstündige Behandlung mit etwa zehnprozentiger Kali- oder Natronlauge und nachheriges gründliches Auswaschen erhielt. Die ganz rohe Seide eignete sich schon deshalb nicht gut zur mikroskopischen Untersuchung, weil sich die einzelnen Fäden schwer trennen ließen, auch schien die große Menge Seidenleim, namentlich was die später zu beschreibende Purpurfärbung anbelangt, störend zu wirken. Daß eine sehr reine Seide die Rotfärbung schlechter hervorbrachte, findet vermutlich darin eine Erklärung, daß eine solche Seide infolge ihrer Behandlung mit Alkohol und Äther sehr arm an einem wirksamen Kolloid geworden.[1] Die Baumwolle wurde z. B. in Form von Bruns' Watte verwendet, zeigte sich aber weniger brauchbar als die oben erwähnte Seidenfaser. Es konnten auf der Baumwolle nur schwärzliche, bei Gegenwart von Salzen in schwach alkalischer Lösung blaue bis violette, seltener rote Färbungen erzielt werden.

Die Vorbereitung der Fasern bestand darin, daß dieselben längere Zeit in der Lösung oder dem Lösungsgemisch verschiedener Reduktionsmittel liegen mußten. Von den letzteren kamen in Betracht: Sulfite, Nitrite, Zinnchlorür, Oxalsäure, Formaldehyd, Hydrochinon und ein Hydrochinon-Entwickler, Tannin,

[1] Zeitschrift für analyt. Chemie, 40. Jahrg, 11. Heft, p. 697.

Pyrogallol, Zucker u. dgl. Von diesen erwiesen sich nur das Tannin und ein Gemisch von Zinnchlorür und Pyrogallol verwendbar. Das Tannin eignete sich sehr gut zur Vorbehandlung der Baumwolle, welche dann dunkel, beziehungsweise blau gefärbt wurde. Mit Tannin behandelte Seide wurde in der Goldlösung dunkel oder färbte sich gar nicht, falls diese Lösung alkalisch reagierte. Das Gemisch von Zinnchlorür und Pyrogallol ließ Wolle blau bis violett, in sehr verdünnter Goldlösung bisweilen rötlich, Seide hingegen stets rot werden.

Das Tannin (gew. Handelsprodukt) wurde in verdünnter wässeriger Lösung verwendet. Zinnchlorür wurde durch Auflösen von Stanniol in konzentrierter Salzsäure dargestellt. In die noch etwas freie Salzsäure enthaltende verdünnte Lösung wurde dann ein wenig Pyrogallol gebracht.

Vor dem Gebrauche wurde die Faser aus der Flüssigkeit genommen, einige Male durch Wasser gezogen und zwischen Filtrierpapier getrocknet. In diesem Zustande bewahrten die Fasern ihre Eigenschaft durch längere Zeit, z. B 2 bis 3 Tage; Fasern, die länger der Luft ausgesetzt waren, wurden in der Goldlösung dunkelfärbig.

Keine der erwähnten Färbungen konnte durch Säuren oder Basen aufgehoben werden. Nur Chlor- oder Bromwasser brachten sie zum Verschwinden, ein Umstand der unzweideutig auf ihre Goldnatur hinweist. Auch scheint es keinem Zweifel zu unterliegen, daß der rotgefärbte Seidenfaden diese Färbung *kolloidal* gelöstem Golde verdankt,[1] während der Blau- und Dunkelfärbung der Fasern feinere oder gröbere Suspensionen von Goldteilchen zu Grunde liegen.

Bereitung der Goldlösung.

Am brauchbarsten, namentlich für die Rotfärbung wesentlich notwendig, erwies sich eine wässerige oder angesäuerte

[1] Auch die später erwähnte Gelbfärbung durch Silbersalze spricht dafür; bekanntlich kann auch das Glas durch kolloidales Gold und Silber gefärbt werden.

Lösung von Goldchloridchlorwasserstoff. Zur Darstellung dieses Salzes wurde das Gold am Wasserbade in viel Königswasser aufgelöst oder mit chlorhältiger Salzsäure behandelt, in welche man auch nach dem Verschwinden des Metalls noch eine zeitlang Chlor einleitete. Die Flüssigkeit wurde eingedampft und in Wasser aufgenommen. Durch eine solche Lösung konnte die erwähnte Rotfärbung des Seidenfadens sicher erhalten werden. Anders bereitete Goldsalzlösungen erzeugten an den eingetauchten Fasern nur Dunkelfärbung.

Ausführung der Reaktion.

Die Reaktion wurde ausgeführt, wie sie Professor Emich für seine Lackmusseide[1] angibt. Ein gebrauchsfertiger Kokonfaden wurde an einem Wachsklötzchen befestigt, mit einer Scheere so abgeschnitten, daß ein etwa zentimeterlanger Teil frei blieb und zur Feststellung seiner tadellosen Beschaffenheit im Mikroskop betrachtet. Von der fraglichen Flüssigkeit wurde ein Tröpfchen auf eine passende Unterlage gebracht und hierauf das Ende des Kokonfadens lotrecht eingetaucht, damit es während der Verdunstung der Wirkung der sich konzentrierenden Lösung ausgesetzt war. Endlich wurde die Faser unter dem Mikroskop geprüft, wobei Kondensorbeleuchtung und 200fache Vergrößerung zur Anwendung kamen.

Empfindlichkeit der Reaktion.

Um eine Vorstellung über die Empfindlichkeit dieser Reaktion zu gewinnen, wurden zwei Versuchsreihen angestellt. Die eine (*a*) verfolgte den Zweck, den Verdünnungsgrad einer Goldlösung festzustellen, bei welcher eine in dieselbe getauchte Faser noch eine charakteristische Goldfärbung annahm; in der anderen Versuchsreihe (*b*) wurde ermittelt, welche kleinste Menge jener Lösungen an dem Fadenende eben noch die erwähnten Färbungen zu stande brachte. Daraus ergab sich die kleinste absolute Menge nachweisbaren Goldes.

---

[1] L. c.

a) Baumwolle oder Seide, die mit Tannin behandelt worden waren, wurden in Goldlösungen, die 0·07 (Lösung I), beziehungsweise 0·04 *mg* (Lösung II) pro cm^3 enthielten, innerhalb 3 Minuten dunkel gefärbt. Verdünntere Lösungen färbten die Fäden etwas langsamer; doch kamen diese Verdünnungen hier nicht in Betracht, weil die in der zweiten Versuchsreihe angewandten Flüssigkeitsmengen so gering waren, daß sie in kürzester Zeit verdunsteten.

Für Wolle und Seide, die im Lösungsgemisch von Pyrogallol und Zinnchlorür gelegen hatten, genügte ein Goldgehalt von 0·016 (Lösung III), beziehungsweise 0·008 *mg* (Lösung IV), um sie zu färben. Auch hier wurde aus demselben Grunde wie oben von größeren Verdünnungen abgesehen.

b) Die kleinsten, zur Reaktion eben noch hinreichenden Mengen jener Lösungen wurden mittels einer kapillaren Pipette gemessen und betrugen für die einzelnen Fälle:

1. 0·00048 cm^3 der Lösung I für Baumwolle, gebeizt in Tannin.
2. 0·00036 cm^3 der Lösung II für Seide, gebeizt in Tannin;
3. 0·00120 cm^3 der Lösung III für Baumwolle, gebeizt in Pyrogallol und Zinnchlorür.
4. 0·00024 cm^3 der Lösung IV für Seide, gebeizt in Pyrogallol und Zinnchlorür.

Daraus ergaben sich folgende Werte für die kleinsten absoluten Mengen nachweisbaren Goldes:

a) 0·032 μg[1] für Baumwolle, in Tannin gebeizt;
b) 0·015 μg für Seide, in Tannin gebeizt;
c) 0·020 μg für Baumwolle, in Zinnchlorür und Pyrogallol gebeizt;
d) *0·002* μg für Seide, in Zinnchlorür und Pyrogallol gebeizt.

Vergleicht man damit die Empfindlichkeit der bis jetzt bekannten mikrochemischen Goldreaktionen,[2] so findet man sie durch den Fall *d* um das Tausendfache übertroffen. Es ist daher die im Zinnchlorür

---

[1] 1 $\mu g = 0{\cdot}001$ *mg*.

[2] Behrens, Mikrochemische Analyse, 2. Aufl., p. 80.

und Pyrogallol gebeizte Seidenfaser besonders geeignet, um kleine Mengen von Gold nachzuweisen.

Störungen der Reaktion.

Die bisher mitgeteilten Versuche gingen stets von reinen Goldlösungen aus. Die Untersuchungen über den Einfluß anderer Substanzen auf die Reaktion haben ergeben, daß es verhältnismäßig wenig Stoffe gibt, bei deren Gegenwart die Färbung der Fasern Einbuße erleidet oder ganz ausbleibt.

Von vornherein ausgeschlossen ist selbstverständlich die Anwesenheit freier Halogene oder anderer Oxydationsmittel, sowie die reduzierend wirkenden Substanzen.

Von den vielen ausgeführten Versuchen kommen im folgenden nur diejenigen in Betracht, die mit den in Zinnchlorür und Pyrogallol gebeizten Seidenfäden ausgeführt wurden. Die dabei angewendete Goldlösung enthielt 0·03 *mg* Gold im cm^3. Zunächst wurde der Einfluß der Alkalimetalle untersucht. Es zeigte sich dabei, daß Alkalisalze mit Ausnahme der Silikate die Reaktionen nicht beeinflussen. So wurde bei Anwesenheit von selbst sehr großen Kochsalzmengen der Faden doch rot, nur war der Farbton gegenüber der Färbung in der reinen Goldlösung etwas verändert. Gewöhnlich erschien der Faden ziegelrot bis zimmtbraun. Hier möge erwähnt werden, daß sich der Baumwollfaden, der analog der Seidenfaser vorbehandelt wurde, bei Gegenwart von Kochsalz gar nicht färbte; wohl aber färbte sich der mit Tanninlösung behandelte Baumwollfaden in schwach alkalischer, Alkalisalze enthaltender Goldlösung schön blau. Alkalibasen, und das gilt auch von den anderen Basen, verhindern die Färbung des Seidenfadens vollständig.

Magnesium und die Erdalkalimetalle sind ohne besonderen Einfluß auf die Färbung, nur scheint sie mehr ins Fleischrote zu spielen.

Aluminium- und Chromsalze beeinflussen die Färbung nicht.

Zink,- Mangan-, Nickel- und Kobaltsalze desgleichen; die letzteren scheinen den Faden lebhafter rot werden zu lassen.

Eine Ausnahme machen die Eisenoxydsalze, welche, offenbar wegen ihrer oxydierenden Eigenschaften, die Rotfärbung verhindern. In genau neutralisierter Lösung gelang es, den Faden zu färben, doch wurde derselbe nur blaugrau, seltener braunrot.

Beim Silber wurde die merkwürdige Beobachtung gemacht, daß seine Salze allein schon fähig sind, den Faden zu färben. Dieser erschien, im Mikroskope betrachtet, strohgelb, dunkler oder lichter, je nach der Konzentration. Beim Behandeln mit Salpetersäure verschwand die Gelbfärbung sofort. Der Einfluß der Silbersalze auf die Goldreaktion des Fadens kommt aber nicht in Betracht, weil die gelbe Farbe von der roten verdeckt wird, und weil sich andrerseits eine zweifelhafte schwache Färbung durch Behandeln mit Salpetersäure leicht näher charakterisiert.

Von den Quecksilbersalzen wurde das Sublimat und das Oxydnitrat geprüft, doch ergab sich auch hier keinerlei Störung der Goldreaktion.

Blei-, Wismut- und Kupfersalze zeigten sich ebenfalls indifferent.

Bei Gegenwart von Kadmium wurde der Faden bläulichrot,

Arsen in der Form von arseniger Säure oder Arsensäure verhinderte natürlich die Färbung vollständig; ebenso Brechweinstein und Antimoniate.

Platinsalzlösungen veränderten den eingetauchten präparierten Faden gar nicht und verhinderten auch die Goldreaktion nicht, sofern sie nicht in großem Überschuß da waren, in welchem Falle der rote Seidenfaden sehr bald geschwärzt wurde.

Von den in Betracht kommenden Säuren verhinderte die Kieselsäure die Färbung der Faser. Das Gleiche war natürlich auch bei Gegenwart konzentrierter Mineralsäuren der Fall.

Anwendung der Reaktion.

Diese Reaktion scheint namentlich dort gut anwendbar zu sein, wo es sich um den Nachweis geringer Mengen Goldes

neben großen Massen anderer Stoffe handelt. Wie man hiebei verfahren kann, ist im folgenden kurz beschrieben.

a) Das goldführende Gemenge wurde mit Königswasser ausgezogen, die Lösung eingedampft und der Rest in Wasser aufgenommen. Die Flüssigkeit wurde mit etwa 1 *cg* Kobaltsalz versetzt, mit doppeltkohlensaurem Natrium neutralisiert und mit Essigsäure angesäuert. Hierauf wurden Kobalt und Gold mit einem Überschusse von salpetrigsaurem Kali gefällt, der Niederschlag wurde ausgewaschen, in Königswasser gelöst, die Lösung eingedampft, der Rest in Wasser aufgenommen und auf Gold geprüft. Nach dieser Methode wurden ein brasilianischer Flußsand, Schwefelkies aus Schelgaden, ein Siebenbürger goldhaltiges Erz u. a. mit Erfolg auf Gold geprüft. Doch stellten sich bei diesem Verfahren bald verschiedene Nachteile ein. Abgesehen davon, daß in die Endlösung fast immer Eisen mitgeschleppt wurde, das die Reaktion, wie bereits erwähnt, beeinträchtigt, konnte auch die Konzentration der Flüssigkeit infolge des auskristallisierenden Kobaltsalzes nicht weit genug getrieben werden.

b) Eine andere Methode bestand darin, daß man die goldhältige Lösung, die mit Schwefelsäure angesäuert wurde, mit einem Gemisch von Kaliumnitrit und Baryumchlorid versetzte. Das goldhältige Baryumsulfat wurde mit Königswasser behandelt, das Gold nach dem Eindampfen mit Wasser aufgenommen und auf die bekannte Weise nachgewiesen. Diese Methode war zum Teil mit denselben Nachteilen behaftet wie die oben erwähnte.

c) Am besten hat sich bis jetzt folgendes Verfahren bewährt: Die auf Gold zu untersuchende, von freiem Chlor befreite Lösung wurde mit Bleifeile versetzt und langsam fast bis zur Trocknis eingedampft. Nun wurde mit Wasser verdünnt, der Bodensatz durch Dekantieren ausgewaschen und mit Königswasser behandelt; aus der Lösung wurde die kleine Menge gelösten Bleies mittels verdünnter Schwefelsäure gefällt. Das chlorhältige Filtrat wurde zuerst am Wasserbade, schließlich am Sandbade zur Vertreibung der Schwefelsäure eingedampft und der Rückstand wie oben behandelt. Nach dieser Methode wurden beispielsweise wiederholt Gemische von 5 bis 10 *g*

Metalloxyd (z. B. Eisen- und Kupferoxyd) mit Sand geprüft, welchen der zehnmillionste Teil ihres Gewichtes an Gold zugesetzt worden war; letzteres konnte in der Endlösung stets nachgewiesen werden. Auch viele Kiese und andere Mineralien wurden bereits auf diese Art untersucht. Hier muß noch bemerkt werden, daß in einigen verwickelten Fällen statt der Rotfärbung des Seidenfadens eine blaue bis blaugraue Farbe beobachtet wurde; doch ließ sich diese Färbung durch ihre Beständigkeit gegenüber Säuren und Basen sehr leicht als eine Goldreaktion erkennen, auch geht sie beim Erwärmen in der Regel in die rote über.

Weitere Versuche, welche namentlich den Zweck haben Gold in gefärbten Mineralien aufzusuchen, sind im Gange Vielleicht gelingt es auch den Nachweis zu erbringen, daß einige von ihnen ihre Farbe kolloidal gelöstem Golde verdanken.

Über das Ononin

(III. Mitteilung)

von

Franz v. Hemmelmayr.

Aus dem chemischen Laboratorium der Landesoberrealschule in Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 28. April 1904.)

In meiner letzten Mitteilung[1] über das Ononin habe ich darauf hingewiesen, daß die Löslichkeit dieses Stoffes in Natriumcarbonatlösung dahin gedeutet werden könnte, daß eine Carboxylgruppe im Ononetinmolekül vorhanden sei. Es wären dann ähnliche Beziehungen zwischen Ononetin und Formononetin anzunehmen, wie zwischen der Cumarinsäure und dem Cumarin. Das ähnliche Verhalten mit dem Umbelliferon bei der Kaliumhydroxydschmelze, wobei gleichfalls β-Resorcylsäure gebildet wird, würde dieser Vermutung eine wesentliche Stütze verleihen. Um diese Frage endgültig zu entscheiden, wurde Formononetin durch Kochen mit Barytwasser zersetzt und in die Lösung Kohlendioxyd eingeleitet; aus dem ausgeschiedenen Niederschlage konnte durch Alkohol Ononetin entzogen werden.

Da das Ononetin sich in seiner Molekularzusammensetzung außer durch die abgespaltene Formylgruppe auch noch durch den Mehrgehalt eines Moleküls Wasser vom Formononetin unterscheidet, so ist wohl kaum anzunehmen, daß das Ononetin ein Lakton — wie das Cumarin — sei. Die einzige Möglichkeit wäre die, daß das Formononetin

[1] Monatshefte für Chemie, *24*, 132.

HOSPITAL. 1905

zwei Moleküle Wasser aufnimmt, wovon eines zur Lösung einer äthylenoxydartigen Bindung, das andere zur Spaltung des Cumarinringes verbraucht würde. Dann könnte bei der Fällung durch Kohlendioxyd sich immerhin der Laktonring wieder schließen und das Ononetin doch saure Eigenschaften besitzen und zwei Hydroxylgruppen mehr enthalten als das Formononetin.

Daß das Ononetin seine sauren Eigenschaften keiner Carboxylgruppe verdankt, geht auch schon daraus hervor, daß es mit Ammoniak nur ein sehr unbeständiges Salz bildet, das schon beim Stehen der Lösung an der Luft wieder Ammoniak abspaltet. Nebenbei scheint das Ammoniak aber wenigstens teilweise verändernd auf das Ononetin einzuwirken, denn letzteres zeigt nach der Ausscheidung aus der ammoniakalischen Lösung etwas andere Eigenschaften.

Die Vermutung, daß das Ononetin ein Cumarinderivat sei, hatte gleichzeitig auch die Erörterung der Frage näher gerückt, ob die Formel $C_{18}H_{16}O_5$ tatsächlich der richtige Ausdruck für die Zusammensetzung des Ononetins ist. Bekanntlich scheitert die Bestimmung des Molekulargewichtes des Formononetins an der geringen Löslichkeit dieser Verbindung, so daß das Acetylprodukt zur Feststellung der Molekulargröße herangezogen werden mußte. Die auffallende Übereinstimmung der Zusammensetzung aller aus dem Ononin gewonnenen Derivate mit zwei Formeln

$$C_{25}H_{26}O_{11} \quad \text{und} \quad C_{29}H_{32}O_{13}$$

einerseits und der nicht allzugroße Unterschied in den Molekulargewichten beider anderseits, machten es wünschenswert, die Entscheidung durch einen weitern Versuch zu stützen. Da da Ononetin sich in vielen Lösungsmitteln leicht löst, schien es zu einer Molekulargewichtsbestimmung gut geeignet und diese wurde deshalb unter Verwendung von Äther als Lösungsmittel vorgenommen. Sie bestätigte die Richtigkeit der kleineren Formel.

In folgender Übersicht sind alle wichtigeren Oninderivate nebst den bei ihrer Analyse gefundenen Zahlen und den für beide Formeln berechneten Werten zusammengestellt.

Substanz	Gefundene Werte	Berechnet unter Zugrundelegung der Ononinformel $C_{25}H_{26}O_{11}$	Berechnet unter Zugrundelegung der Ononinformel $C_{29}H_{32}O_{13}$
Ononin	C ..... 60·01 H ..... 5·32	59·76 5·18	59·18 5·45
Onospin	C ..... 59·92 H ..... 5·86	60·76 5·49	60·00 5·71
Ononetin	C ..... 69·24 H ..... 5·43	69·23 5·13	69·47 5·26
	Mol.-Gew. { 290 308	312	380
	Methoxyl ..... 8·58	9·93	8·16

Substanz	Gefundene Werte	Berechnet unter Zugrundelegung der Ononinformel $C_{25}H_{26}O_{11}$	Berechnet unter Zugrundelegung der Ononinformel $C_{29}H_{32}O_{13}$
Formononetin	C ..... 70·63 H ..... 4·38	70·80 4·31	70·77 4·61
	Methoxyl..... 8·31	9·63	7·94
Norformononetin	C ..... 70·39 H ..... 4·06	70·13 3·89	70·21 4·25
Acetylformononetin	C ..... 68·87 H ..... 4·49	69·23 4·39	69·44 4·63 } Monoacetylverbindung 68·35 4·64 } Diacetylverbindung
	Mol.-Gew.....293	364	432 Monoacetylverbindung 474 Diacetylverbindung

Acetylononetin *a)*	C . . . . . 69·47 H . . . . . 4·83	69·84 4·76 } (Diacetylverb. $-H_2O$)	69·95 4·93 } (Diacetylverbindung $-H_2O$)
Acetylononetin *b)*	C . . . . . 65·55 H . . . . . 5·29	65·75 5·02 } (Triacetylverb.) 65·00 5·00 } (Tetraacetylverb.)	65·70 5·11 } Tetraacetylverbindung 65·08 5·08 } Pentaacetylverbindung
	Acetyl . . . . . 34·20	29·45 Triacetylverb. 35·83 Tetraacetylverb.	31·39 Tetraacetylverbindung 36·40 Pentaacetylverbindung
Methylformononetin	C . . . . . 71·12 H . . . . . 4·87	71·43 4·76	71·29 4·95 } Monomethylformononetin 71·77 5·26 } Dimethylformononetin
	Methoxyl . . . . . 18·16	18·45	15·30 Monomethylformononetin 22·25 Dimethylformononetin
Methylononetin	C . . . . . 69·45 H . . . . . 5·67	69·93 5·52	70·05 5·58 } Monomethylononetin 70·59 5·88 } Dimethylononetin

Es geht wohl hieraus mit ziemlicher Sicherheit hervor, daß die Formel $C_{25}H_{26}O_{11}$ als der richtige Ausdruck für die Zusammensetzung des Ononins angesehen werden muß.

Nebst den Molekulargewichtsbestimmungen sprechen hiefür besonders die gefundenen Werte für Methoxyl. Abgesehen davon, daß die Methoxylbestimmung im Methylformononetin gar nicht für die größere Formel stimmt, ist es auch sehr unwahrscheinlich, daß bei der Methoxylbestimmung im Ononetin und Formononetin zuviel Methoxyl gefunden wurde, da reine Jodwasserstoffsäure zur Verwendung kam.

Um zu sehen, ob bei der Lösung des Formononetins in kalter Kalilauge eine tiefergreifende Veränderung des Moleküls stattfindet oder ob lediglich die Bildung eines Kaliumsalzes erfolgt, wurde das Formononetin aus der alkalischen Lösung durch Säuren ausgefällt. Es zeigte sich hiebei, daß die Verbindung unverändert wieder ausfällt. Bei der Lösung des Formononetins in Alkalien konnte die Beobachtung gemacht werden, daß diese Verbindung, die sich ohnehin nur sehr langsam in Alkalien löst, manchmal darin nahezu unlöslich ist. Worauf dieses verschiedene Verhalten des auf gleiche Weise aus demselben Ononin dargestellten Formononetin, das auch sonst keine Verschiedenheit aufwies, zurückzuführen sei, konnte bisher nicht ermittelt werden.

In meiner letzten Mitteilung über das Ononin habe ich berichtet, daß bei der Kaliumhydroxydschmelze des Formononetins β-Resorcylsäure erhalten werden konnte. Um die Konstitution des Ononins weiter aufzuklären, habe ich vorerst die Einwirkung von Oxydationsmitteln auf die β-Resorcylsäure studiert. Es zeigte sich, daß diese Verbindung verhältnismäßig leicht oxydierbar ist und beispielsweise durch Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung vollständig in Wasser und Kohlendioxyd übergeführt wird. Damit war die Möglichkeit einer Zerstörung desjenigen Komplexes gegeben, der bei der Kaliumhydroxydschmelze die β-Resorcylsäure liefert und es war somit Hoffnung vorhanden, auf diesem Wege ein weiteres Teilstück des Moleküls zu erhalten. Die Erwartung bestätigte sich, denn bei der Oxydation des Formononetins in alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat konnte

Anissäure gewonnen werden. Daß die Anissäure aus dem β-Resorcylsäurerest entstehe, ist wohl ohneweiters ausgeschlossen, eher könnte es möglich erscheinen, daß der Anissäurerest bei der Kaliumhydroxydschmelze β-Resorcylsäure liefere.

Die Kaliumhydroxydschmelze der Anissäure wurde bereits von Barth studiert und hiebei *p*-Oxybenzoesäure erhalten. Ich habe den Versuch unter Einhaltung der bei der Kaliumhydroxydschmelze des Formononetins beobachteten Bedingungen wiederholt und dasselbe Resultat wie Barth erhalten. Die Untersuchung der neben Anissäure entstehenden Oxydationsprodukte zeigte, daß sie ebenfalls aus dem Anissäurekomplex stammen und vermutlich als Zwischenprodukte der Oxydation aufzufassen sind. Die nähere Untersuchung dieser Substanz war ihrer geringen Menge wegen nicht durchführbar. Es gelang auch nicht, durch unvollständige Oxydation Zwischenprodukte in solcher Menge zu erhalten als zu ihrer genaueren Untersuchung erforderlich wäre.

Da es mir wünschenswert erschien, bei der Oxydation des Formononetins beide Reste, den β-Resorcylsäure- und den Anissäurerest auf einmal zu fassen, versuchte ich die Verwendung andrer Oxydationsmittel, erhielt aber nur mittels Salpetersäure kristallisierte Stoffe. Doch auch bei Verwendung von Salpetersäure wäre eine Trennung der Oxydationsprodukte nur bei größerem Materialaufwand möglich und ich begnügte mich daher mit der Isolierung einer einzigen Verbindung, die sich als ein Trinitrodioxybenzol erwies. Von der Styphninsäure, mit der diese Verbindung große Ähnlichkeit zeigt, unterscheidet sie sich etwas im Schmelzpunkt und überdies dadurch, daß das — dem styphninsauren Silber übrigens zum Verwechseln ähnliche — Silbersalz bei 100° wasserfrei ist. Voraussichtlich handelt es sich hier um eine mit der Styphninsäure isomere Verbindung.

Aus der zur Oxydation des Formononetins verbrauchten Kaliumpermanganatmenge berechnet sich, daß für jedes Formononetinmolekül 18 Atome Sauerstoff verbraucht wurden, was mit der Menge, die zur Oxydation des Moleküls zu Anissäure, Kohlendioxyd und Wasser nötig ist (20 Atome O für

jedes Molekül), nahe übereinstimmt. Hieraus folgt, daß eine größere Formel als $C_{19}H_{14}O_5$ für das Formononetin unwahrscheinlich ist.

Da außer solchen Spaltstücken, die aus dem Anissäurekomplex stammen, keine anderen aufgefunden wurden, müßte bei der Oxydation eines größern Moleküls eine wesentlich größere Sauerstoffmenge erforderlich sein. Andrerseits macht aber der große Kaliumpermanganatverbrauch auch das Vorhandensein von doppelten Bindungen im Moleküle wahrscheinlich.

Um hierüber nähern Aufschluß zu erhalten, wurde das Verhalten des Formononetins beziehungsweise Ononetins gegen Brom untersucht. Beim Formononetin ergaben sich wegen der geringen Löslichkeit dieses Stoffes einige Schwierigkeiten.

Bei Verwendung einer Lösung von Brom in Eisessig und Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 125° war die Reaktion jedenfalls verwickelter Natur, denn beim Öffnen des Rohres entwich Bromwasserstoff und die Analyse des übrigens nicht vollkommen einheitlichen Produktes zeigte, daß zumindestens teilweise Substitution stattgefunden haben mußte.

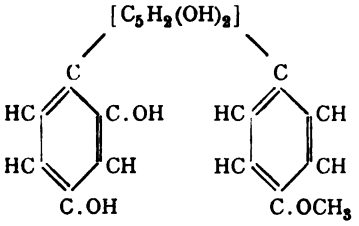
Wird die Lösung von Formononetin in möglichst wenig Kalilauge mit Bromwasser versetzt, so fallen ebenfalls bromhältige Verbindungen aus, die aber auch nicht völlig rein erhalten werden können; es scheint, daß auch beim Umkristallisieren geringe Veränderungen stattfinden. Jedenfalls steht fest, daß auf diesem Wege Substanzen entstehen, die keine reinen Additionsprodukte sind, ja möglicherweise sogar größtenteils durch Substitution entstanden sind.

Einen näheren Einblick in diese Verhältnisse gestattete die Untersuchung der Einwirkung von Brom auf Ononetin. Wird eine Lösung von Ononetin in Chloroform mit einer Lösung von Brom in Chloroform versetzt, so werden rasch etwas mehr als 4 Atome Brom aufgenommen. Trotzdem lassen sich aus der Lösung keine Verbindungen gewinnen, die mehr als etwas über 2 Atome Brom enthalten. Es mußte also beim Umkristallisieren, teilweise schon beim Verdunsten

der Chloroformlösung, Brom weggegangen sein. Die Analyse der ebenfalls nicht einheitlichen Produkte weist gleichfalls auf teilweise Substitution hin.

Scheinbar ähnliche Verhältnisse sind in letzter Zeit von Karl Hell und H. Stockmayer[1] und Karl Hell und H. Bauer[2] bei aromatischen Propenverbindungen beobachtet worden. Wird nämlich beispielsweise das Anisylphenylpropen in Chloroform- oder Ätherlösung mit Brom behandelt, so bildet sich ein Dibromid, das jedoch schon beim Verdunsten des Lösungsmittels unter Bromwasserstoffentwicklung in 1-Phenyl-1-Anisyl-2-Brompropen übergeht, das bei weiterer Einwirkung von Brom Bromsubstitutionsprodukte bildet. Worauf dieses eigentümliche Verhalten zurückzuführen ist, bedarf wohl noch weiterer Untersuchung, doch scheint es sicherzustehen, daß gewisse Atomgruppierungen die Bildung beständiger Bromadditionsprodukte verhindern. Ein solcher Fall dürfte nun auch im Ononinmoleküle vorliegen; ein merkwürdiges Zusammentreffen der Beobachtungen liegt darin, daß das Ononin ebenfalls einen Anisylkomplex enthält.

Aus allen bisher angestellten Versuchen läßt sich nun zunächst für das Ononetin folgende Strukturformel aufstellen:



Was die Konstitution der Gruppe $C_5H_2(OH)_2$ anbelangt, so muß diese schon wegen der Vierwertigkeit des Kohlenstoffes doppelte Bindungen aufweisen; zwei doppelte Bindungen sind durch die Untersuchung der Einwirkung des Broms auf das Ononetin experimentell erwiesen. Für das

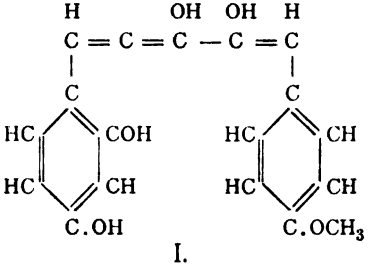
---

[1] Ber. der Deutschen chem. Gesellsch., *37*, 225 bis 230.

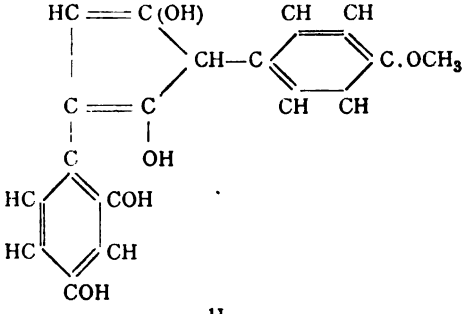
[2] Ibid. 230 bis 233.

Vorhandensein doppelter Bindungen spricht ferner das Verhalten des Ononetins gegen alkalische Kaliumpermanganatlösung.

Die Frage, ob der Komplex $C_5H_2(OH)_2$ eine offene Kette bildet oder ob er ringförmig ist, muß vorderhand noch unbeantwortet bleiben und sie dürfte nur unter Verwendung von größeren Ononinmengen gelöst werden können. Für beide Fälle ließen sich aber auch jetzt schon Strukturformeln angeben.



I.



II.

Aus Formel I lassen sich durch Vertauschung der doppelten Bindungen sowie der Wasserstoffatome und Hydroxylgruppen mehrere andere ableiten, die aber alle denselben Typus vorstellen; ebenso wären auch noch andere zyklische Formeln möglich. Meiner Ansicht nach haben die Formeln vom Typus I mehr Wahrscheinlichkeit, denn sie lassen sowohl die Bildung von Anissäure bei der Oxydation als auch die Entstehung von β-Resorcylsäure bei der Kalischmelze etwas ungezwungener erklären. Was das Formononetin betrifft, so

unterscheidet sich dieses vom Ononetin erstens dadurch, daß eine Hydroxylgruppe an Stelle von Wasserstoff das Radikal Formyl enthält, dann aber auch durch das Vorhandensein einer äthylenoxydartigen Bindung an Stelle zweier Hydroxylgruppen. Es ist bisher nicht möglich, den Ort der äthylenoxydartigen Bindung anzugeben oder festzustellen, in welches Hydroxyl das Ameisensäureradikal eingetreten ist. Soviel aber kann gesagt werden, daß es wahrscheinlich ist, daß eine Hydroxylgruppe des Resorcylsäurerestes entweder verestert ist oder an der äthylenoxydartigen Bindung teilnimmt, denn sonst wäre die geringe Löslichkeit des Formononetins in Kalilauge schwer erklärlich. Ebenso bleibt es vorläufig dahingestellt, in welchem Hydroxyl der Zuckerrest im Ononin enthalten ist.

Vielleicht gelingt es mir durch synthetische Versuche, die ich demnächst anstellen werde, noch etwas Näheres über den feineren Bau des Ononinmoleküls zu erfahren.

Anmerkung. Bei der Kaliumhydroxydschmelze des Formononetins entstehen geringe Mengen einer Verbindung, die durch Eisenchlorid grün gefärbt wird; man könnte nun geneigt sein, hieraus auf das Vorhandensein eines Brenzkatechin- oder Protokatechusäurerestes im Ononinmoleküle zu schließen. Nun wird aber das Vorhandensein eines solchen durch keine andre Beobachtung bestätigt, andrerseits entsteht auch bei der Kaliumpermanganatoxydation eine Verbindung, die durch Jodwasserstoff in eine Substanz verwandelt wird, die die gleiche Eisenreaktion zeigt, aber sicher kein Brenzkatechinderivat ist. Möglicherweise könnte die Bildung einer vom Brenzkatechin sich ableitenden Verbindung in der Kalischmelze auch unter Vermittlung der β-Resorcylsäure erfolgen, da nach den Beobachtungen von Barth Resorcin bei der Alkalischmelze geringe Mengen von Brenzkatechin liefert.

Experimenteller Teil.

Überführung von Formononetin in Ononetin.

Um zu entscheiden, ob das Ononetin zum Formononetin in derselben Beziehung steht wie eine Oxysäure zum zugehörigen Lakton, wurde die Darstellung des Ononetins aus Formononetin auf folgende Weise vorgenommen.

3 *g* Formononetin wurden mit Barytwasser eine Stunde gekocht, die erhaltene Lösung abgekühlt und gewaschenes Kohlendioxyd eingeleitet. Nachdem der Niederschlag noch über Nacht gestanden hatte, wurde er abfiltriert (das Filtrat gibt mit Salzsäure nur noch eine sehr schwache Trübung) und hierauf mit Alkohol extrahiert. Die alkoholische Lösung gibt nach Zusatz von Wasser und Umkristallisieren der ausfallenden Kristalle reines Ononetin. Es wird also diese Verbindung durch Kohlensäure aus alkalischen Lösungen ausgefällt, trotzdem sich das Ononetin in Natriumcarbonatlösung unter Kohlendioxydentwicklung löst. Anschließend möchte ich erwähnen, daß es mir nun auch gelungen ist, eine Methode zur Darstellung von reinem Ononetin aus Formononetin zu finden. Zu diesem Zwecke wird die durch Kochen von Formononetin mit Barytwasser erhaltene Lösung nach dem Ansäuern mit Salzsäure mit Äther ausgeschüttelt und der Ätherrückstand aus viel heißem Wasser umkristallisiert. Vom Wasser ist womöglich schon das erstemal so viel anzuwenden, daß alles beim Kochen in Lösung geht, da sich sonst die unlösliche Modifikation bildet, die ein Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol erfordert. Die aus Wasser beim Erkalten ausfallenden Kristalle sind nahezu ganz farblos.

Molekulargewichtsbestimmung des Ononetins.

Formononetin löst sich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln so schwierig, daß eine Molekulargewichtsbestimmung selbst auf ebullioskopischem Wege kaum durchführbar erscheint, wenigstens haben Versuche, die ich in dieser Richtung anstellte, nicht zum Ziele geführt. Hingegen ist das Ononetin

weitaus leichter löslich und deshalb für Molekulargewichtsbestimmungen geeignet. Ich habe als Lösungsmittel absoluten Äther benützt, trotzdem Hlasiwetz die Verbindung als nur »etwas löslich in warmem Äther« bezeichnet. Daß sich Ononetin reichlich in Äther löst, geht schon daraus hervor, daß ich es bei seiner Darstellung nahezu quantitativ mit kaltem Äther aufnehmen konnte.

Der Grund für diesen Widerspruch liegt darin, daß auch Äther bei längerer Einwirkung die Löslichkeit des Ononetins wesentlich verringerte. So war auch das nach der Molekulargewichtsbestimmung aus der ätherischen Lösung bei deren Erkalten ausgefallene Ononetin in diesem Lösungsmittel wesentlich schwerer löslich.

	Gewicht		Konzentration	Erhöhung	Gefundenes Molekulargewicht	Berechnetes Molekulargewicht für $C_{18}H_{16}O_5$
	des Lösungsmittels	der Substanz				
1.	15·05 *g*	0·4856 *g*	3·227	0·234°	290	312
2.	15·05	0·7945	5·279	0·362	308	

Einwirkung von Ammoniak auf Ononetin.

Wird Ononetin mit verdünnter Ammoniaklösung übergossen, so löst es sich darin auf. Die Lösung färbt sich bald grün und beim Stehen an der Luft scheiden sich allmählich Kristallkrusten aus, die, nach dem Trocknen mit Kalilauge erwärmt, keinen Geruch nach Ammoniak entwickeln. Nach dem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol zeigen sie die charakteristische Form der Ononetinkristalle, wie auch deren Schmelzpunkt. Ein gewisser Unterschied, vielleicht von einer geringen Menge anhaftender Verunreinigungen herrührend, ist aber doch vorhanden, denn sie lösen sich in Kalilauge mit grüner Farbe und aus dieser Lösung fällt Salzsäure eine braunschwarze, harzige Masse.

Einwirkung von kalter, verdünnter Kalilauge auf Formononetin.

Wird feingepulvertes Formononetin mit verdünnter, beiläufig achtprozentiger Kalilauge andauernd geschüttelt, so löst es sich darin mit gelber Farbe auf. Auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure fällt aus dieser Lösung eine gallertartige Masse aus, die abfiltriert, dann noch feucht mit Alkohol verrieben und schließlich durch Erhitzen darin gelöst wurde. Beim Erkalten der alkoholischen Lösung tritt die Ausscheidung farbloser, mikroskopischer Nädelchen ein, die bei 263° schmelzen. Das Formononetin wird demnach aus seiner alkoholischen Lösung durch verdünnte Schwefelsäure unverändert wieder ausgeschieden.

Nicht immer geht die Lösung des Formononetins in Kalilauge gleich leicht vor sich; manchmal scheint die Löslichkeit der Kristalle so gering zu sein, daß man unbedingt erwärmen muß (es genügt gelindes Erhitzen), um vollständige Lösung zu erzielen.

Da die schwerer löslichen Kristalle auf die gleiche Weise erhalten wurden, sich sonst auch vollkommen identisch mit den leichter löslichen erwiesen, fällt es schwer, einen Grund für dieses Verhalten anzugeben. Ausdrücklich betont sei noch, daß in beiden Fällen in der Reibschale zerriebenes Formononetin zur Verwendung kam. Die meisten in dieser Arbeit mitgeteilten Versuche wurden mit der leichter löslichen Substanz[1] ausgeführt, die Oxydationsversuche und die Kalischmelze mit beiden.

Oxydation des Formononetins mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung.

4 *g* Formononetin wurden in 25 cm^3 Normalkalilauge unter schwachem Erwärmen gelöst und zur abgekühlten gelben Lösung so lange Kaliumpermanganatlösung (Normallösung) zufließen gelassen, als Entfärbung eintrat. Die Flüssigkeit

[1] Diese wurde auch in den meisten Fällen bei der Darstellung des Formononetins erhalten.

erwärmt sich hiebei ziemlich stark, weshalb von Zeit zu Zeit gekühlt werden muß. Im ganzen wurden 750 cm^3 Kaliumpermanganatlösung verbraucht. Ganz vollkommen ist die Oxydation aber auch bei dieser Menge noch nicht, da bei mehrstündigem Stehen noch Entfärbung eintritt; die Reaktion wurde jedoch nicht weitergeführt.

Die von dem massenhaft ausgeschiedenen Braunstein abfiltrierte Flüssigkeit wurde durch einige Tropfen schwefliger Säure entfärbt und dann mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Der Zusatz der Säure bewirkte starkes Aufbrausen (CO_2) und Ausscheidung von winzigen, farblosen Kriställchen. Die saure Flüssigkeit (*F*) wurde nun mit Äther extrahiert, der Äther verdunstet und der Rückstand aus heißem Wasser mehrmals umkristallisiert. Man erhält so lange, farblose Nadeln, die bei 183 bis 184° schmelzen.

Die Kristalle sind in kaltem Wasser nahezu unlöslich und auch in heißem Wasser ziemlich schwer löslich; Alkohol und Äther lösen schon in der Kälte reichliche Mengen. In Natriumcarbonatlösung löst sich die Verbindung unter Aufbrausen; sie ist demnach eine Säure.

Eine geringe Menge von dieser wurde in Ammoniak gelöst, das überschüssige Ammoniak durch Abdunsten entfernt und die verdünnte Lösung des Ammoniumsalzes mit Silbernitratlösung versetzt; es fällt ein weißer, chlorsilberähnlicher Niederschlag aus, der aus viel heißem Wasser umkristallisiert, nadelförmige Kristalle liefert.

Die Analyse des Silbersalzes lieferte folgende Zahlen:

I. 0·2752*g* Substanz gaben 0·0655*g* H_2O, 0·3707*g* CO_2 und 0·1142*g* Ag.
II.[1] 0·2709*g* Substanz gaben 0·0636*g* H_2O, 0·3676*g* CO_2 und 0·1125*g* Ag.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_8H_7O_3Ag$
	I.	II.	
C	36·74	37·00	37·06
H	2·64	2·61	2·70
O	19·13	18·86	18·55
Ag	41·49	41·53	41·69

[1] I und II von verschiedener Darstellung.

Die Analyse weist demnach auf eine Methoxybenzoesäure hin und zwar muß mit Rücksicht auf den Schmelzpunkt bei der Oxydation Anissäure entstanden sein. Da die Reaktionen dieser Säure nicht besonders charakteristisch sind, wurde eine Methoxylbestimmung vorgenommen.

0·1968 *g* Substanz gaben im Pregl'schen[1] Methoxylbestimmungsapparate 0·3027 *g* AgJ.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für 1 $O.CH_3$ in $C_8H_8O_3$
$O.CH_3$	20·30	20·39

Der Inhalt des Methoxylbestimmungskölbchens wurde mit schwefliger Säure entfärbt und hierauf mit Äther extrahiert, der Äther verdunstet und der Rückstand aus wenig heißem Wasser kristallisiert. Die auf diese Weise gewonnenen Kristalle schmelzen bei 212°, zersetzen sich beim raschen Erhitzen unter Entwicklung eines starken Phenolgeruches und zeigen auch sonst alle Eigenschaften der Paraoxybenzoesäure (ich erhielt bei Verwendung synthetischer reiner Paraoxybenzoesäure ebenfalls 212° als Schmelzpunkt; die Literatur gibt 210° an). Es unterliegt also keinem Zweifel, daß die bei der Oxydation des Formononetins gebildete Säure Anissäure ist.

Die erste Mutterlauge, die beim Umkristallisieren der rohen Anissäure erhalten worden war, enthält noch geringe Mengen andrer Stoffe. Wird sie bis auf einen kleinen Rest eingedampft, so scheiden sich neuerdings Kristalle aus, die um 155° schmelzen und zweifellos nicht ganz rein sind. Sie sind in kaltem Wasser schwer, in heißem leicht löslich, geben mit Eisenchlorid keine Reaktion und entfärben langsam alkalische Permanganatlösung. Von Natriumcarbonatlösung werden sie unter Entwicklung von Kohlendioxyd aufgenommen. Eine Methoxylbestimmung zeigte, daß sie methoxylhältig sind.

---

[1] Dieser kompendiöse Apparat kann nur wärmstens empfohlen werden.

Auch die Mutterlauge dieser Kristalle enthält noch eine Verbindung gelöst. Wird diese nämlich bei gewöhnlicher Temperatur vollständig verdunsten gelassen, so hinterbleibt ein kristallinischer Rückstand, der abgesaugt, mit wenig Wasser gewaschen und getrocknet, unscharf bei 74° schmilzt.

Auch diese Verbindung enthält Methoxyl.

0·1398 *g* Substanz lieferten 0·1490 *g* AgJ, entsprechend 14·07%.

Es ist wohl vollkommen ausgeschlossen, daß dieser Methoxylgehalt von beigemengter Anissäure herrührt, denn bei der geringen Löslichkeit dieser Verbindung in Wasser können wenige Kubikzentimeter kalter Lösung unmöglich so viel Substanz enthalten als nötig wäre, um die hohe Methoxylzahl zu geben.

Die mit Äther extrahierte Flüssigkeit *F* (siehe p. 569) wurde nach der Neutralisation mit Natriumcarbonat eingedampft und der Rückstand mit Alkohol digeriert. Die alkoholische Lösung hinterläßt nach dem Verdunsten eine geringe Menge undeutlich kristallinischer Massen, die intensiv nach Anis riechen; auf Zusatz von Wasser verschmiert sich die Substanz. Eine genauere Untersuchung war aus Mangel an Material nicht möglich.

Wird die Auflösung des Formononetins in Kalilauge in der Kälte vorgenommen, so wird bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat zwar auch Anissäure erhalten (ein Teil der Analysen wurde an Anissäure gemacht, die auf diesem Weg erhalten war), ihre Reinigung ist aber viel umständlicher als bei dem vorstehend beschriebenen Verfahren. Am besten gelingt die Reinigung in diesem Falle durch Überführung in das Silbersalz und mehrmaliges Umkristallisieren. Es scheint eben, als ob die Oxydation zur Anissäure stufenweise erfolgen und die Vorbehandlung mit warmer Kalilauge die vollständige Oxydation begünstigen würde. Wie hartnäckig Verunreinigungen gerade an der Anissäure haften, dafür sind die Literaturangaben über den Schmelzpunkt dieser Verbindung ein Beleg.

Die meisten Chemiker gaben 174° als Schmelzpunkt an, bis Oppenheim und Pfaff 184° fanden, den ich an meiner reinen Verbindung bestätigen konnte.

Die bei der Oxydation des Formononetins erhaltene Anissäure gibt, wenn sie noch nicht vollkommen gereinigt ist, mit Jodwasserstoffsäure neben Paraoxybenzoesäure eine geringe Menge einer Verbindung, deren Lösung durch Eisenchlorid grün gefärbt wird. Wodurch diese grüne Färbung verursacht wird, konnte nicht ermittelt werden, denn neben Anissäure wurden immer nur die vorstehend beschriebenen Produkte erhalten; diese geben die Eisenreaktion aber auch erst nach dem Kochen mit Jodwasserstoffsäure.

Daß nicht etwa Protokatechusäure oder Brenzkatechin die Ursache sein kann, geht daraus hervor, daß, abgesehen von der Empfindlichkeit dieser Stoffe gegen Oxydationsmittel, ein zweiter methoxylhältiger Rest schon durch den geringen Methoxylgehalt des Ononins vollkommen ausgeschlossen erscheint.

Wurde zur Oxydation eine geringere Menge Kaliumpermanganat verwendet, so konnte keine Anissäure isoliert werden. Man erhält dann durch Extraktion mittels Äther ölige, manchmal gewürzhaft, manchmal direkt cumarinartig riechende Rückstände, aus denen sich nur geringe Mengen kristallisierter Stoffe abscheiden ließen. So wurde bei Anwendung sehr geringer Permanganatmengen (auf 4 *g* Formononetin 200 cm^3 Normalkaliumpermanganat) ein Körper erhalten, der in Form eines bei 213 bis 214° schmelzenden kristallisierten Hydrazons isoliert werden konnte. Die Analyse ergab einen Gehalt von 71·10% Kohlenstoff und 5·46% Wasserstoff. Weil aber zur näheren Untersuchung der Substanz so viel Ononin verwendet werden müßte, daß die zu erwartenden Resultate hiezu jedenfalls in keinem Verhältnisse stehen würden, so unterblieb seine eingehendere Untersuchung.

Bei etwas größeren Mengen an Kaliumpermanganat treten vorwiegend die schon früher beschriebenen methoxylhältigen Produkte vom Schmelzpunkt 150 bis 160° und 74° auf (vergl.

p. 571); auch ihre Mengen sind aber so klein, daß eine Reindarstellung und eingehendere Untersuchung aussichtslos erschien; nebstbei entstehen Spuren eines intensiv nach Cumarin riechenden Öles und sehr geringe Mengen an Anissäure.

Oxydation von Formononetin mit Salpetersäure.

3 *g* Formononetin wurden mit 100 cm^3 Salpetersäure (erzeugt aus 25 cm^3 Säure von der Dichte 1·4 und 75 cm^3 Wasser) unter Rückflußkühlung $2^1/_2$ Stunden gekocht. Es entweichen braune Dämpfe und auf der Flüssigkeit zeigen sich geschmolzene, ölige Massen, die allmählich größtenteils in Lösung gehen. Von der geringen Menge des ungelöst gebliebenen Öles[1] wurde noch heiß filtriert und das Filtrat erkalten gelassen.

Es gelangte eine kristallinische Masse vom Schmelzpunkt 186° zur Ausscheidung, während aus dem Filtrate hievon beim Verdunsten Kristalle vom Schmelzpunkt 148° erhalten werden konnten. Werden diese Kristalle mit etwas Kalilauge verrieben, so bleibt ein Teil ungelöst, während der Rest in Lösung geht. Aus dieser alkalischen Lösung scheidet Salpetersäure wieder Kristalle aus, die aber jedenfalls noch ein Gemenge mehrerer Verbindungen sind, wie schon der unscharfe Schmelzpunkt 150 bis 155° andeutet. Zu einer Trennung reichte ihre Menge nicht aus.

Das ungelöst gebliebene Kaliumsalz wurde mit Salpetersäure zersetzt und die dabei erhaltene Substanz in verdünntem Ammoniak gelöst. Die orangegefärbte Lösung wurde zum Sieden erhitzt und hierauf heiß mit Silbernitratlösung versetzt.

Beim Erkalten fiel ein dicker Niederschlag aus, der aus kugeligen Kristallaggregaten und Blättchen bestand. Er wurde ı einer etwas größeren Menge heißen Wassers gelöst und die ösung erkalten gelassen. Von den ausgeschiedenen goldelben Blättchen wurde abfiltriert und das Filtrat verdunsten

[1] Es erstarrte beim Erkalten zu einem gelben Harze.

gelassen, wodurch allmählich büschelförmige Kristallkomplexe vom Aussehen des styphninsauren Silbers zur Ausscheidung gelangten.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Verbindung lieferte folgende Zahlen:

0·2480 *g* Substanz gaben 0·1538 *g* AgCl.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $Ag_2C_6HN_3O_8$
Ag	46·67	47·06

Der Schmelzpunkt der aus dem Silbersalz durch Salpetersäure gewonnenen freien Säure lag bei 163°; sie ist in vollkommen trockenem Zustande nahezu weiß, wird aber beim Befeuchten mit Wasser intensiv gelb.

Die oben gefundenen Zahlen stimmen für ein Trinitrodioxybenzol. Da Styphninsäure, auf die das Aussehen der Kristalle des Silbersalzes hinweisen würde, bei 175° schmilzt und styphninsaures Silber bisher stets mit einem Molekül Kristallwasser, das bei 100° nicht entweicht, beobachtet wurde, ist es zum mindesten wahrscheinlich, daß ein Isomeres dieser Verbindung vorliegt.[1] Aller Wahrscheinlichkeit wird sich dieses bloß durch die Stellung der Nitrogruppen unterscheiden.

Einwirkung von Brom auf das Formononetin in alkalischer Lösung.

Nachdem sich das Formononetin in den gebräuchlichen indifferenten Lösungsmitteln nur schwer löst, so wurde versucht, die Bromierung in alkalischer Lösung durchzuführen. Zu diesem Zwecke wurden 4 *g* Formononetin unter Schütteln in verdünnter, kalter Kalilauge unter Vermeidung eines Überschusses von letzterer gelöst und hierauf so lange Bromwasser zugesetzt, bis ein deutlicher Überschuß vorhanden war. Dies ist außer an der Farbe der Flüssigkeit auch noch daran zu erkennen, daß weiterer Zusatz keinen Niederschlag mehr erzeugt. Der orangerote Niederschlag wurde abfiltriert, mit

[1] Versuche hierüber sind im Gange und werden demnächst veröffentlicht werden.

Wasser gründlich gewaschen und nach dem Trocknen[1] mit Alkohol gekocht, wobei fast nichts in Lösung ging. Die heiße, dunkelrotbraune Lösung lieferte beim Erkalten eine geringe Menge einer bei 250 bis 256° schmelzenden Substanz, die sich bei weiterer Untersuchung als identisch mit der Hauptmasse des Bromierungsproduktes erwies; die Mutterlauge dieser Substanz lieferte nur Spuren eines rotbraunen, amorphen Stoffes.

Der in Alkohol ungelöst gebliebene Anteil des Bromierungsproduktes wurde nun mit einer zur Lösung nicht ausreichenden Menge Xylol am Rückflußkühler gekocht, hierauf filtriert und der Rückstand neuerdings mit heißem Xylol behandelt, bis alles bis auf einen ganz geringen Rest in Lösung gegangen war. Dieser Rest, dessen Menge zur Analyse nicht hinreichte, war dunkelgefärbt und sinterte in der Schmelzpunktskapillare allmählich zusammen, ohne jedoch selbst bei 270° schon ganz geschmolzen zu sein.

Die heißen, xylolischen Lösungen schieden beim Erkalten aus mikroskopischen Prismen bestehende Kristalle aus; die erste Fraktion (1 *g*) zeigte den Schmelzpunkt 249 bis 251°, die zweite (4 *g*) schmolz bei 252°. In Bezug auf das Verhalten zu Lösungsmitteln erwiesen sich beide Fraktionen als identisch. Die Substanz ist in Wasser praktisch unlöslich, löst sich etwas in heißem Alkohol, leichter in heißem Benzol und noch leichter in heißem Xylol oder Eisessig.

Die Analyse der zweiten (reineren) Fraktion lieferte folgende Zahlen:

I. 0·4635 *g* bei 105° getrockneter Substanz gaben 0·5030 *g* Silberbromid.
II. 0·2657 *g* bei 120° getrockneter Substanz gaben 0·0370 *g* H_2O und 0·3770 *g* CO_2.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für		
		$C_{19}H_{14}O_5Br_4$	$C_{19}H_{10}O_5Br_4$	$C_{19}H_{11}O_5Br_3$
C	38·70	35·51	35·74	40·89
H	1·55	2·18	1·56	1·96
Br.....	46·18	49·84	50·16	42·93

[1] Der Rückstand roch selbst in vollkommen trocknem Zustande noch immer etwas nach Brom.

Um zu erfahren, ob sich die Substanz nicht durch ein andres Lösungsmittel noch weiter reinigen lasse, wurde sie aus heißem Eisessig umkristallisiert. Sie bestand nun abermals aus blendendweißen, winzigen Prismen, die bei 262° schmolzen und bei der Analyse folgende Werte lieferten:

0·2706 *g* bei 105° getrockneter Substanz gaben 0·0476 *g* H_2O und 0·3809 *g* CO_2.

In 100 Teilen:

	Gefunden	
C	38·39	Berechnete Werte
H	1·95	siehe oben!

Trotz der geringen Änderung in der Zusammensetzung wichen die Zahlen also noch immer von den berechneten stark ab.

Eine Neudarstellung gab im wesentlichen dieselben Resultate, trotzdem nun bloß aus Alkohol umkristallisiert wurde. Die diesmal bei 242° schmelzende Substanz, die unter dem Mikroskope dasselbe Aussehen zeigte wie die früher erhaltenen Substanzen, lieferte bei der Brombestimmung folgende Werte:

0·4455 *g* Substanz gaben 0·4694 *g* AgBr.

In 100 Teilen:

	Gefunden
Br.....	46·83

Um nun sichere Gewähr dafür zu haben, daß das Brom vom Anfang an im Überschusse vorhanden ist, wurde die Lösung des Formononetins in Kalilauge in Bromwasser getropft. Die amorphe, braungelbe Ausscheidung wurde nach dem Trocknen mit Eisessig am Rückflußkühler gekocht. Hiebei zeigte sich nun ein eigentümliches Verhalten; die anfangs dunkelbraunrote Flüssigkeit wird nämlich allmählich lichter, während sich im Kühler lichtbraune Dämpfe (Bromwasserstoff?) zeigen.

Aus der heißen Lösung schieden sich beim Erkalten mikroskopisch kleine, aus Prismen bestehende Kristalle aus, deren Schmelzpunkt bei 248 bis 249° lag. Nochmaliges Umkristallisieren aus Eisessig[1] erhöhte den Schmelzpunkt auf 250 bis 251°.

Die Löslichkeitsverhältnisse dieses Körpers waren die gleichen wie bei den vorhin beschriebenen Substanzen; mit Braunstein und konzentrierter Schwefelsäure lieferte er eine braune Flüssigkeit, die allmählich rot wurde.

Die Analyse führte zu folgenden Zahlen:

I. 0·3977 *g* Substanz (vom Schmelzpunkte 249°) gaben 0·4474 *g* AgBr.
II. 0·2465 *g* Substanz (vom Schmelzpunkte 251°) gaben 0·0400 *g* H_2O und 0·3409 *g* CO_2.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{19}H_{14}O_5Br_4$	Berechnet für $C_{19}H_{10}O_5Br_4$
C	37·72	35·51	35·74
H	1·80	2·18	1·56
Br.....	47·87	49·84	50·16

Es war demnach unmöglich, auf diesem Wege zu einem einheitlichen Körper zu gelangen und es mußte deshalb versucht werden, unter Verwendung eines andern, indifferenten Lösungsmittels zu bromieren. Hiezu schien sich am besten der Eisessig zu eignen, da dieser wenigstens bei höherer Temperatur größeres Lösungsvermögen sowohl für das Formononetin selbst als auch seine Bromierungsprodukte besitzt. Ein Versuch, bei gewöhnlicher Temperatur durch Stehenlassen von Formononetin mit einer Lösung von Brom in Eisessig und öfteres Schütteln zum Ziele zu gelangen, mißlang, da sich zwar ein bromhältiger Körper bildet, die Ausbeute daran aber äußerst schlecht ist. Es wurde deshalb im Einschlußrohr bei höherer Temperatur gearbeitet.

---

[1] Aus der Mutterlauge konnten nur ganz geringe Mengen einer rötlichbraunen Masse von etwas geringerem Bromgehalt (47·04%) gewonnen werden.

Einwirkung von Brom auf Formononetin bei Gegenwart von Eisessig bei 125°.

2 *g* Formononetin wurden mit 20 cm^3 Eisessig und überschüssigem Brom in geschlossener Röhre auf 125° durch sieben Stunden erhitzt. Nach dem Erkalten bestand der Rohrinhalt aus einer braunroten Flüssigkeit, in der Kristallkrusten schwammen; beim Öffnen des Rohres entwich ein an der Luft rauchendes Gas (Bromwasserstoff?). Der Rohrinhalt wurde filtriert und der Rückstand mit Eisessig gewaschen. Aus dem Filtrate wurde beim Verdunsten des Lösungsmittels eine sehr geringe Menge eines Kristallmehls erhalten, das bei 330° noch nicht schmilzt.

Der ungelöste Anteil des Reaktionsproduktes wurde mit Eisessig gekocht, wobei aber nur Spuren in Lösung gingen. Von andren Flüssigkeiten besitzt nur das Pyridin ein genügendes Lösungsvermögen, um praktisch in Betracht zu kommen. Es wurde deshalb in diesem Lösungsmittel, worin sich der Körper schon in der Kälte leicht löst, gelöst und die erhaltene Lösung in Wasser gegossen. Man erhält so eine milchige Flüssigkeit, aus der sich nach Zusatz von Salzsäure undeutlich kristallinische Flocken ausscheiden, die nach dem Trocknen ein weißes, bei 325° schmelzendes Pulver liefern.

Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

I. 0·2877 *g* bei 105° getrockneter Substanz gaben 0·0346 *g* H_2O und 0·3600 *g* CO_2.
II. 0·5847 *g* Substanz gaben 0·7117 *g* AgBr.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{19}H_9O_5Br_5$
C	34·13	31·80
H	1·33	1·25
Br	51·79	55·79

Die Bromierung war also in diesem Falle wesentlich weiter gegangen als früher; gleichzeitig lassen auch die niedrigen Zahlen für Wasserstoff erkennen, daß hier ein Substitutionsprodukt vorliegt.

Einwirkung von Kalilauge auf das Bromformononetin.

Von dem Gedanken ausgehend, daß das bei der Behandlung des Bromformononetins mit heißer Kalilauge zu erwartende Bromononetin vielleicht leichter zu reinigen sein dürfte, wurde das Studium dieser Reaktion in Angriff genommen.

Zu diesem Zwecke wurde 1 *g* Bromformonetin (verwendet wurde die auf p. 575 beschriebene, durch Kristallisation aus Xylol erhaltene Substanz) mit 20 *cm*³ Kalilauge (zehnprozentig) und 80 *cm*³ Wasser eine Stunde am Rückflußkühler gekocht. Hierauf wurde mit Schwefelsäure angesäuert und der flockige Niederschlag abfiltriert. Der feuchte Niederschlag löst sich schon in kaltem Alkohol, verliert aber diese Eigenschaft beim Umkristallisieren. Die heiße, alkoholische Lösung liefert beim Erkalten glänzende Kristallschuppen, die bei 172 bis 174° schmelzen. Wurde aber die feuchte Masse längere Zeit im Wasserbade mit Alkohol gekocht, so liegt der Schmelzpunkt der sich dann beim Erkalten ausscheidenden Kristalle[1] bei 175 bis 176°; offenbar liegen also hier ähnliche Verhältnisse vor wie beim Ononetin selbst.

Die Substanz ist in Wasser vollständig unlöslich, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heißem. Auch Benzol und Eisessig lösen in der Kälte nur wenig, in der Hitze aber reichliche Mengen. In kalter Kalilauge löst sich die Verbindung schon in der Kälte mit gelber Farbe. Braunstein und Schwefelsäure erzeugt eine violettrote Flüssigkeit.

Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

I. 0·3001 *g* Substanz gaben 0·3448 *g* AgBr.
II. 0·2154 *g* Substanz gaben 0·0471 *g* H_2O und 0·2856 *g* CO_2.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für		
		$C_{18}H_{16}O_5Br_4$	$C_{18}H_{12}O_5Br_4$	$C_{18}H_{15}O_5Br_3$
C	36·16	34·17	34·39	42·98
H	2·43	2·53	1·91	2·98
Br	48·90	50·63	50·95	47·76

[1] Die aus der Mutterlauge gewonnenen Kristalle schmolzen bei 165° bis 166°.

Es liegen also hier analoge Abweichungen von den berechneten Werten vor wie beim Bromformononetin.

Einwirkung von Brom auf Ononetin.

Die weitaus größere Löslichkeit des Ononetins gestattete es, den Bromierungsprozeß in Chloroformlösung quantitativ zu verfolgen.

a) 0·8628 *g* Ononetin wurden mit Chloroform (50 cm^3) übergossen, wobei fast alles in Lösung ging; zu dieser Flüssigkeit wurde nun eine Lösung von Brom in Chloroform, deren Gehalt an Brom genau bestimmt worden war, aus einer Bürette so lange zufließen gelassen, bis das Brom im Überschusse vorhanden war. Das Ende der Reaktion wurde daran erkannt, daß ein Tropfen der Flüssigkeit, mit Zinkjodidstärkelösung geschüttelt, Blaufärbung der Stärke hervorrief. Vollkommen scharf war das Ende der Reaktion allerdings nicht zu erkennen, da in den späteren Stadien des Versuches der Verbrauch des Broms sehr langsam erfolgte; immerhin war die Methode genau genug, um die Anzahl der aufgenommenen Bromatome zu ermitteln. Für die oben angegebene Ononetinmenge wurden 13 cm^3 Bromlösung, entsprechend 0·99 *g* Brom, verbraucht.

Bei einem zweiten Versuche (*b*) wurden für 0·8161 *g* Ononetin 0·9464 *g* Brom verbraucht.

In beiden Fällen berechnet sich derselbe Bromverbrauch von 4·5 Atomen pro Molekül Ononetin $C_{18}H_{16}O_5$.

Nachdem nun nur eine gerade Anzahl von Bromatomen addiert werden kann, so folgt aus diesem Ergebnis, daß nach der Addition von vier Bromatomen eine Substitution beginnt; hiermit stehen nicht nur die weiter unten zu besprechenden Resultate, sondern auch die Tatsache im Einklange, daß die Bromaufnahme in den letzten Stadien sehr langsam verläuft, da die Substitution doch vermutlich langsamer erfolgen dürfte als die Addition.

Die Chloroformlösungen der erhaltenen Bromierungsprodukte wurden nun verdunsten gelassen und der kristallinische

[1] Der Rest verschwand nach Zusatz der Bromlösung sehr rasch.

Rückstand aus verdünntem Alkohol umkristallisiert. Hiebei wurden farblose, prismatische Kristalle erhalten, die aber bei beiden Darstellungen (*a*) und (*b*) etwas verschiedenes Aussehen zeigten, trotzdem von Ononetin gleichen Schmelzpunktes ausgegangen und auch der Versuch in der genau gleichen Weise durchgeführt worden war. Auch der Schmelzpunkt der beiden Produkte war nicht identisch. Die bei Versuch (*a*) erhaltene Substanz schmolz bei 133 bis 134° zu einer trüben Flüssigkeit, die erst bei 145° vollkommen klar wurde; die beim Versuche (*b*) gewonnenen Kristalle fingen bei 142° zu schmelzen an und waren bei 150° vollkommen verflüssigt.

In beiden Fällen gelang es nicht, durch Umkristallisieren zu scharf schmelzenden, identischen Produkten zu gelangen.

Gegen Lösungsmittel verhielten sich (*a*) und (*b*) nahezu gleich; beide sind schon in der Kälte in Alkohol, Benzol und Eisessig löslich, in Wasser aber selbst bei Siedehitze unlöslich. Mit Braunstein und Schwefelsäure liefern sie violettrote Flüssigkeiten. Alkalien lösen mit gelber Farbe.

Nachdem auch das vollständig reine Ononetin so lange unscharf schmilzt, als es nicht in die beständige Form übergegangen ist, wurden die beiden Bromierungsprodukte trotz ihrer unscharfen und abweichenden Schmelzpunkte analysiert.

Hiebei wurden folgende Zahlen erhalten:

a) I. 0·2268 *g* bei 120° getrockneter Substanz gaben 0·0541 *g* H_2O und 0·3487 *g* CO_2.
II. 0·3797 *g* Substanz gaben 0·3550 *g* AgBr.

b) I. 0·2500 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·0662 *g* H_2O und 0·3932 *g* CO_2.
II. 0·3936 *g* Substanz gaben 0·3540 *g* AgBr.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für		
	I.	II.	$C_{18}H_{16}O_5Br_2$	$C_{18}H_{15}O_5Br_3$	$C_{18}H_{13}O_5Br_3$
C	41·93	42·89	45·76	39·20	39·34
H	2·65	2·94	3·39	2·72	2·36
Br	39·88	38·27	33·90	43·56	43·71

Die Analysen lassen vor allem erkennen, daß weder in dem einen noch in dem andern Falle reine Substanzen vorlagen. Andrerseits erfährt auch die schon oben angeführte Vermutung, daß eine teilweise Substitution stattgefunden hat, eine Bestätigung. Das Auffallendste aber ist der geringe Bromgehalt der Produkte, da nach dem Ergebnisse der Titration Substanzen mit mindestens vier Bromatomen im Moleküle zu erwarten gewesen wären. Da nun durch Kontrollversuche festgestellt worden war, daß das Brom auf das verwendete Chloroform nicht reagierte, so mußte Brom bei der weiteren Verarbeitung weggegangen sein; leider habe ich es versäumt, auf das Auftreten von Bromwasserstoff beim Verdunsten des Chloroforms genauer zu prüfen; möglicherweise wird auch beim Umkristallisieren an das Lösungsmittel Brom abgegeben, wenigstens wäre so auch die Verschiedenheit der Produkte, die aus dem gleichen Ausgangsmaterial bei genau gleichen Arbeiten erhalten wurden, erklärlich.

Immerhin glaube ich aus diesen Versuchen den Schluß ziehen zu dürfen, daß das Ononetin vier Bromatome zu addieren imstande ist, die aber jedenfalls sehr locker im Moleküle gebunden sind.

Zum Schlusse sei auch noch darauf hingewiesen, daß der durch direkte Bromierung des Ononetins erhaltene Körper nicht identisch ist mit dem aus Bromformononetin mittels Kalilauge dargestellten.

Der hohen kaiserlichen Akademie der Wissenschaften in Wien, die mir die Ausführung dieser Untersuchung durch eine neuerliche Subvention von 400 K. ermöglichte, spreche ich auch an dieser Stelle meinen wärmsten Dank aus.

Anmerkung. In meiner letzten Abhandlung über das Ononin hat sich ein Druckfehler eingeschlichen, indem bei Beschreibung der Methylierung des Formononetins der Zusatz von 10 *g* Jodmethyl nicht erwähnt wurde. Es muß deshalb auf p. 1174 (Monatshefte für Chemie, XXIV, p. 146), 14. Zeile von oben, nach »absoluten Methylalkohol«: »und 10 *g* Jodmethyl« eingeschaltet werden.

Über die quantitative Methoxylbestimmung

von

cand. phil. **Wilhelm Kropatschek.**

Aus dem chemischen Universitätslaboratorium des Prof. Dr. Richard Přibram in Czernowitz.

(Mit 1 Textfigur.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 5. Mai 1904.)

Vor einigen Jahren hat G. Gregor[1] ein Verfahren der Methoxylbestimmung beschrieben, welches in Anlehnung an die allgemein bekannte Methode Zeisel's[2] einige kleine Übelstände derselben zu vermeiden sucht.

In erster Linie machte er den Vorschlag, die gewichtsanalytische Bestimmung des Jodsilbers durch die ebenso exakte, aber schneller ausführbare maßanalytische Methode nach Volhard zu ersetzen. Er verwendet statt der alkoholischen Silbernitratlösung eine mit salpetrigsäurefreier Salpetersäure angesäuerte alkoholische Silbernitratlösung und erzielt auf diese Weise, daß das Alkyljodid rascher zerlegt wird und das sich abscheidende Silberjodid nur Spuren von Silbernitrat mitreißt, die durch Wasserbehandlung leicht entzogen werden können. In Bezug auf die Details der Ausführung der Bestimmung, bei welcher das nicht gefällte Silber nach Volhard titriert wird, möge auf Gregor's Abhandlung verwiesen werden. Hier sei nur bemerkt, daß eine Nachprüfung dieses Verfahrens gezeigt hat, daß man auf diese Weise zu recht guten Resultaten gelangt und die vorgeschlagene Modifikation im Hinblick auf die Zeitersparnis somit Vorteile bietet.

---

[1] Monatshefte für Chemie, *19*, 1898, p. 116.

[2] Monatshefte für Chemie, *6*, 1885, p. 989.

Eine andere Abänderung der Zeisel'schen Methode besteht darin, daß Gregor die Bildung von Phosphorsilber in der vorgelegten Silberlösung, welche, wie man annimmt, zuweilen durch den amorphen Phosphor der Zeisel'schen Waschflüssigkeit veranlaßt wird, dadurch zu umgehen sucht, daß er eine kaliumkarbonathältige Lösung von Kaliumarsenit als Waschflüssigkeit benützt.

J. Moll van Charente,[1] welcher Gregor's Versuche wiederholte, hat nun nachgewiesen, daß man bei Einhaltung der von Gregor angegebenen Bedingungen[2] bei der Methoxylbestimmung Differenzen von 1 bis 6% finden kann. Während der Versuche kristallisierte an der Wand des Waschgefäßes eine Substanz aus, deren Menge sich beim Abkühlen noch vermehrte und die sich jodhaltig erwies. Moll van Charente hat dieselbe wohl nicht näher untersucht, aber angenommen, daß Jodmethyl durch das Kaliumarsenit in der Weise zersetzt wird, daß der entstehende Niederschlag eine Verbindung von Kaliumjodid und Arsenigsäureanhydrid darstellt, während die Lösung methylarsensaures Kalium enthält, wie schon Klinger und Kreutz angegeben haben.[3] Die Verbindung von Kaliumjodid und Arsenigsäureanhydrid ist zuerst von Rüdorff charakterisiert worden.[4]

Es muß bemerkt werden, daß Gregor, welcher seine Versuche in dem hierortigen Universitätslaboratorium angestellt hat, allerdings anfangs jene Konzentration der Waschflüssigkeit benützte, welche er in seiner Abhandlung erwähnt. Dabei bemerkte auch er die Abscheidung einer kristallinischen Substanz, die er für arsenige Säure hielt und um diese Ausscheidung hintanzuhalten, verdünnte er die Lösung so lange, bis keine Kristallausscheidung mehr stattfand und erhielt dann mit derartig verdünnten Lösungen gute Resultate.[5] Leider hat

---

[1] Recueil des travaux chim. des Pays-Bas, *21*, 38 (1902).

[2] Ein Teil Arsenigsäureanhydrid plus einem Teile Kaliumkarbonat in zehn Teilen Wasser gelöst, als Waschflüssigkeit.

[3] Annalen der Chemie, *249*, p. 155.

[4] Berl. Ber., *19*, p. 2673 (1886).

[5] Privatmitteilung.

Gregor versäumt, diesen Umstand in seiner Abhandlung besonders hervorzuheben und so ist es begreiflich, daß Moll van Charente, welcher sich an die irrtümliche Angabe Gregor's hielt, zu ungünstigen Ergebnissen gelangen mußte.

Um diese Angelegenheit klarzustellen, habe ich über Veranlassung des Vorstandes des hiesigen Universitätslaboratoriums, Herrn Prof. Dr. R. Přibram, das Verfahren von Gregor einer neuerlichen Prüfung unterzogen und dabei den für die Erlangung brauchbarer Resultate erforderlichen Verdünnungsgrad der Waschflüssigkeit festgestellt.

Bevor ich hierüber berichte, will ich erwähnen, daß ich bei einem Vorversuche die von Moll van Charente beobachtete feste Substanz durch Abscheidung aus einer nach Gregor dargestellten zehnprozentigen Arsenlösung in der Weise dargestellt habe, daß ich eine entsprechende Quantität Jodmethyl unter Einschaltung der Gregor'schen Waschflüssigkeit destillierte. Sehr bald war die Entstehung eines kristallinischen Niederschlages zu bemerken, dessen Menge nach erfolgter Abkühlung im Kohlendioxydstrom noch erheblich zunahm. Eine Untersuchung dieses Niederschlages ergab einen Jodgehalt von ungefähr 27%. Das Resultat dieser vorläufigen Bestimmung entsprach so ziemlich dem Jodgehalt der von Moll van Charente vermuteten Zusammensetzung der fraglichen Substanz. Immerhin war es von Interesse, durch einen sorgfältiger ausgeführten Versuch diese Frage vollkommen klarzulegen.

Es wurde das Verfahren der Darstellung der in Rede stehenden Substanz in der Weise modifiziert und vereinfacht, daß Jodmethyl mit einer kaliumkarbonathältigen Kaliumarsenitlösung in der von Gregor angegebenen Konzentration am Rückflußkühler bei 50 bis 60° erwärmt wurde, während man einen Strom von Kohlendioxyd bis zum Erkalten der Flüssigkeit durch dieselbe hindurchstreichen ließ. Schon während der Erwärmung, namentlich aber beim Erkalten schieden sich an den Wänden des Kölbchens harte weiße Kristallkrusten ab, welche, da sie sich in Wasser nur langsam lösten, mit kaltem Wasser gewaschen und so von anhaftender Mutterlauge befreit werden konnten. Unter dem Mikroskop konnten die

von Rüdorff[1] angeführten hexagonalen Formen beobachtet werden. In Wasser sind die Kristalle, wie bereits erwähnt, wohl schwer-, aber nicht unlöslich; in verdünnten Lösungen bilden sie sich nicht. Kalilauge löst sie ohne merkbare Zersetzung, konzentrierte Schwefelsäure unter Abscheidung von Jod. Durch wenig konzentrierte Chlorwasserstoffsäure erfolgt Zersetzung, indem sich eine ziegelrote Substanz von kristallinischem Aussehen abscheidet, die bei weiterem Zusatz von Chlorwasserstoffsäure besonders beim Erwärmen sich mit gelber Farbe löst. Auch in viel Wasser ist die rote Substanz mit gelber Farbe löslich, während wenig Wasser die Umwandlung in ein weißes kristallinisches Pulver zur Folge hat. Es scheint, daß die roten Kristalle Arsentrijodid sind, denn Hautefeuille[2] hat gefunden, daß diese Verbindung aus Arsentrichlorid und Jodwasserstoffsäure entsteht. Diese aber können leicht durch Wechselwirkung von Chlorwasserstoff, Jodkalium und Arsenigesäureanhydrid gebildet werden. Das Verhalten gegenüber geringen Mengen von Wasser entspricht den Angaben von Wallace,[3] nach welchen Arsentrijodid, mit wenig Wasser digeriert, eine in weißen perlmutterglänzenden Blättchen kristallisierende Substanz von der Formel $2AsOJ+3As_2O_3+12H_2O$ liefert.

Um eine genaue Vorstellung von der Zusammensetzung der durch Wechselwirkung von Jodmethyl und Kaliumarsenit erhaltenen Kristalle zu gewinnen, wurden dieselben in folgender Weise analysiert. Die Kristalle wurden fein zerrieben, zuerst im Vakuum über Schwefelsäure und dann noch im Trockenkasten bei 105° getrocknet. Rüdorff gibt an, daß sich seine Substanz bis zu 150° ohne Zersetzung erhitzen läßt. Besondere Versuche mit der von mir gewonnenen Substanz haben aber ergeben, daß schon wenig über 110° schwache Zersetzung unter Bräunung eintritt. Bei 200° zeigte sich Zersetzung und Absublimieren von Arsenigsäureanhydrid.

---

[1] Ber. der Deutschen chem. Ges., *19*, p. 2671.

[2] Bull. soc. chim., II, *7*, 198 und Zeitschrift für Chemie, II, *3*, 335.

[3] Phil. Mag., 4. Folge, *17*, p. 122 und Journal für praktische Chemie, *77*, p. 320 (1859).

Die, wie angegeben, bei 105° getrocknete Substanz wurde zum Zwecke der Ermittlung des Jodgehaltes in wenig Kalilauge gelöst, nach Zusatz von einigen Tropfen Silbernitratlösung mit Salpetersäure angesäuert, durch Hinzufügen weiterer Mengen von Silbernitrat vollständig gefällt und eine Stunde auf dem Wasserbade digeriert. Der Niederschlag von Jodsilber wurde im Goochtiegel gesammelt und nach dem Auswaschen bei 130° getrocknet und gewogen.

0·2321 *g* Substanz gaben 0·0981 *g* AgJ, entsprechend 0·0530 *g* Jod oder 22·85% Jod.

Zum Behufe der Arsenbestimmung wurde die Substanz mit Salpetersäure anhaltend digeriert und dann nach der Vorschrift von Levol mit Magnesiamixtur gefällt und als Magnesiumpyroarseniat bestimmt. Eine geringe Menge Arsenigesäure, welche der Operation entgangen war, wurde aus dem Filtrat mit Schwefelwasserstoff gefällt, nach dem Dekantieren und Waschen in Königswasser gelöst und ebenfalls als Pyroarseniat bestimmt.

0·4376 *g* Substanz ergaben 0·4744 *g* Magnesiumpyroarseniat, entsprechend 0·3021 *g* Arsenigsäureanhydrid oder 69·03% Arsenigsäureanhydrid.

Die Berechnung als Arsenigsäureanhydrid findet ihre Begründung in dem Umstande, daß die in Salzsäure gelöste ursprüngliche Substanz direkt keine Fällung mit Magnesiamixtur gibt, somit keine Arsensäure enthält.

Die Kalibestimmung wurde durch entsprechendes Abrauchen der Substanz mit Salmiak bis zur Gewichtskonstanz durchgeführt; der Rückstand von Chlorkalium erwies sich als vollkommen frei von Jod und Arsenigesäure.

0·1220 *g* Substanz hinterließen 0·0175 *g* Chlorkalium, entsprechend 0·0092 *g* Kalium oder 7·52% Kalium.

Da die zur Analyse verwendeten Kristalle beim Auflösen in Salzsäure ein schwaches, von Kohlendioxyd herrührendes Aufbrausen zeigten, wurde in einer besonderen Partie eine Kohlendioxydbestimmung vorgenommen.

1·0644 *g* Substanz gaben 0·003 *g* Kohlendioxyd, d. i. 0·29% Kohlendioxyd, herrührend von geringen Mengen beigemengten Kaliumcarbonates.

Stellt man die für 100 Teile erhaltenen Werte zusammen, so erhält man:

	Gefunden	Berechnet nach der Formel $KJ+As_4O_6$
Jod	22·85	22·57
Arsenigesäure Anhydrid	69·03	70·46
Kalium	7·52	6·96
Kohlendioxyd	0·29	—
	99·69	99·99

Die vorliegenden Zahlen zeigen, daß bei Verwendung konzentrierter Lösungen die Abscheidung einer kristallinischen Substanz von der Formel $KJ+As_4O_6$ stattfindet, und es ist damit die Richtigkeit der Vermutung von Moll van Charante bewiesen, daß es sich dabei um jene Substanz handelt, welche zuerst von Rüdorff beschrieben worden ist.

Da, wie bereits hervorgehoben wurde, die Bildung dieser Kristalle in verdünnten Lösungen nicht erfolgt, war es von Interesse, den Grad der Verdünnung festzustellen, bis zu welchem man gehen muß, um nicht nur die Abscheidung von Kristallen, sondern auch die Bildung von Jodkalium durch Zersetzung des Jodmethyls in der Lösung vollkommen hintanzuhalten. Verdünnt man die Gregor'sche Waschflüssigkeit auf die Hälfte, so daß also nur eine fünfprozentige Lösung zur Anwendung gelangt, so ist die Abscheidung des Niederschlages geringer, bei einer Verdünnung auf 1 bis 2% hört sie ganz auf und die Flüssigkeit bleibt während und nach dem Versuche vollkommen klar. Die Gegenwart größerer Mengen von Wasser hindert also zweifellos die Bildung der von Moll van Charante erwähnten festen Verbindung und ein direkter Versuch hat ergeben, daß in der Lösung kein Jod vorhanden ist. Eine derart verdünnte Lösung gibt, wie ich mich überzeugte, mit Jodkalium auch beim Einleiten von Kohlendioxyd keine Ausscheidung.

Die Angabe von Gregor wäre also dahin zu korrigieren, daß die kaliumkarbonathältige Lösung von Kaliumarsenit auf 1 bis höchstens 2% zu verdünnen ist, wenn sie bei der Metoxylbestimmung als Waschflüssigkeit zur Verwendung kommen soll. Dann aber erhält man bei den Alkoxylbestimmungen recht gute Resultate, wie die nachfolgend angeführten Beobachtungen zeigen.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Theoretisch
Jodmethyl	99·41	100
Benzoesäureäthylester	29·86	30·01
Bernsteinsäurediäthylester	51·48	51·73
Zimtsäureäthylester	25·27	25·57
Succinylbernsteinsäurediäthylester	34·94	35·17

Vergleicht man diese Zahlen mit den von mir unter Befolgung der Zeisel'schen Methode bei denselben Präparaten gefundenen, so ergibt sich eine sehr gute Übereinstimmung.

In 100 Teilen:

	Gefunden nach Zeisel's Verfahren	Gefunden nach der korrigierten Gregor-schen Methode
Jodmethyl	99·42	99·41
Benzoesäureäthylester	29·88	29·86
Bernsteinsäurediäthylester	51·58	51·48
Zimtsäureäthylester	25·34	25·27
Succinylbernsteinsäurediäthylester	35	35·17

In einzelnen Fällen hat Zeisel, wie z. B. bei Codeïn und Papaverinsäure ein Plus an Alkoxylprozenten gegenüber den theoretischen Werten gefunden.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet
Codeïn	10·42	10·36
Papaverinsäure	18·86	18·73

Es ist nicht unmöglich, daß hier das Plus auf die Verunreinigung des Niederschlages von Jodsilber mit Phosphorsilber zurückzuführen ist. Jedenfalls ist diese Verunreinigung, wie

schon Zeisel selbst hervorhebt und neuerlich Stritar[1] bestätigt hat, im allgemeinen gering. Stritar hat die Bildung von Phosphorsilber auf »die allmähliche Verflüchtigung bereits im Phosphor enthaltener, durch die gewöhnlichen Lösungsmittel nicht ausziehbarer oder auch neugebildeter Phosphorverbindungen« zurückgeführt. Da man aber von vornherein niemals sagen kann, wie viel von solchen Beimengungen im einzelnen Falle vorhanden sein oder gebildet werden könnte, so wäre es vielleicht besser, eine derartige Beeinflussung des Analysenresultates durch Verwendung einer von Phosphor freien Waschflüssigkeit ganz auszuschließen.

Es soll indes hier eine Beobachtung nicht unerwähnt bleiben, welche zeigt, daß nicht immer die Verwendung von aufgeschwemmtem Phosphor die Ursache der Abscheidung von Phosphorsilber sein muß, daß vielmehr häufig auch der Gehalt der Jodwasserstoffsäure an Phosphorwasserstoff zu dieser Abscheidung Veranlassung geben kann. Auf diese Tatsache hat bereits Zeisel aufmerksam gemacht.[2]

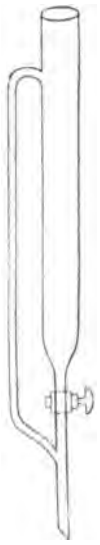
Ich habe mich durch besondere Versuche überzeugt, daß die unter Vermittlung von Phosphor erzeugte Jodwasserstoffsäure, auch wenn sie noch so sorgfältig gereinigt wird, noch Spuren von Phosphorwasserstoff enthält. Die von mir benützte Jodwasserstoffsäure war mehrfach im Vakuum fraktioniert und trotzdem gab sie bei einem Blindversuche den typischen Phosphorsilberspiegel. Als der Versuch mit derselben Säure unter Einschaltung der verdünnten Gregor'schen Waschflüssigkeit wiederholt wurde, schied sich in der vorgelegten Silberlösung kein Phosphorsilber ab. Andrerseits haben Versuche gezeigt, daß Jodwasserstoffsäure, die nach dem gewöhnlichen Verfahren unter Verwendung von Phosphor dargestellt war und ungeachtet mehrfacher Fraktionierung im Vakuum noch geringe Mengen Phosphorwasserstoffes enthielt, eine Abscheidung von Phosphorsilber ergab, wenn aufgeschwemmter gereinigter Phosphor oder auch nur destilliertes Wasser als Waschflüssigkeit in Anwendung kam. Die günstige Wirkung der Arsenlösung wäre also so aufzufassen, daß die arsenige Säure den

[1] Zeitschrift für analyt. Chemie, *42*, 586 (1903).

[2] Monatshefte für Chemie, *6*, 993 (1885).

vorhandenen Phosphorwasserstoff unschädlich macht und es ist wahrscheinlich, daß die durch Vermittlung des vorhandenen Jod vorübergehend gebildete Arsensäure dabei eine Rolle spielt.

Ich habe nun nach einem neuen Verfahren, unter Vermeidung der Anwendung von Phosphor, eine absolut phosphorfreie Jodwasserstoffsäure in folgender Weise hergestellt. Ameisensäure wurde mit Jod (nach dem Verhältnis $J_2 + HCO_2H = 2HJ + CO_2$) am Rückflußkühler solange im Sieden erhalten, bis der größte Teil des Jod aufgebraucht war. Zwischen das Siedekölbchen und den Rückflußkühler war ein Extraktionsapparat mit Hahn (siehe beistehende Zeichnung) eingeschaltet, durch welche Anordnung man erreichte, daß das wegsublimierende Jod durch die im Kühler kondensierten Ameisensäuredämpfe immer wieder in das Kölbchen zurückgespült wurde. Für eine Darstellung in größerem Maßstabe ist dieses Verfahren allerdings etwas zeitraubend. Im vorliegenden Falle wurde aber damit der Zweck erreicht, absolut phosphorfreie Jodwasserstoffsäure zu gewinnen. Dieselbe wurde mehrmals im Vakuum umdestilliert. Bei einem Blindversuch, in welchem das Zeisel'sche Verfahren befolgt, der amorphe Phosphor jedoch vorher durch Kochen mit einer 20prozentigen Salpetersäure von Phosphorwasserstoff und niederen Oxyden befreit worden war, wurde keine Abscheidung von Phosphorsilber in der vorgelegten Silberlösung bemerkt. Eine Wiederholung des Versuches mit nicht besonders gereinigtem Phosphor von derselben Qualität, wie der zu den früher erwähnten Versuchen verwendete, ergab aber auch keinen Phosphorsilberspiegel, ein Beweis, daß wenigstens bei meinen Versuchen, die beobachtete Phosphorsilberabscheidung nicht auf die Zeisel'sche Waschflüssigkeit, sondern auf die Verunreinigung der Jodwasserstoffsäure mit Phosphorwasserstoff zurückzuführen ist.



Um die Grenze der Wirkung der Gregor'schen Arsenlösung kennen zu lernen, habe ich einen direkten Versuch mit Phosphorwasserstoff angestellt.

Zu diesem Behufe wurde ein Gemisch von Kohlendioxyd und Phosphorwasserstoff zunächst durch einen mit Wasser gefüllten Geißler'schen Kugelapparat und dann in eine Silbernitratlösung geleitet. Schon die erste Gasblase veranlaßte die Abscheidung von Phosphorsilber. Wurde der Kugelapparat jedoch, statt mit Wasser, mit der Gregor'schen Waschflüssigkeit gefüllt, so trat die Bildung von Phosphorsilber nicht sofort sondern erst nach dem Eintreten der fünften oder sechsten Gasblase ein. Ich habe nun weiter nachgewiesen, daß die Aufnahmsfähigkeit der Waschflüssigkeit durch einen geringen Zusatz von Arsensäure zur Gregor'schen Waschflüssigkeit erhöht wird. So konnten bei einem Zusatz von einem Gewichtsteil Arsensäure zu 100 Raumteilen der Lösung zwölf bis fünfzehn Blasen von Phosphorwasserstoff in die vorgelegte Silberlösung eintreten, ehe eine Ausscheidung von Phosphorsilber bemerkt wurde.

Dadurch erscheint die Benützung der Arsenlösung als Waschflüssigkeit in einem neuen Licht und sie wird sich in allen jenen wohl häufigen Fällen empfehlen, wo die Jodwasserstoffsäure noch geringe Spuren von Phosphorwasserstoff enthält, während dort, wo dies nicht der Fall ist, wie die Versuche zeigen, die Anwendung besonders von gereinigtem amorphen Phosphor unbedenklich erscheint.

Faßt man die vorstehenden Resultate zusammen, so ergibt sich, daß es wünschenswert ist, bei den Alkoxylbestimmungen Jodwasserstoffsäure zu verwenden, die vollkommen frei von Phosphorwasserstoff ist und es empfielt sich daher, bei der Darstellung derselben eine Methode zu wählen, bei welcher die Benützung von Phosphor ganz vermieden wird. Ist die Jodwasserstoffsäure in dieser Beziehung tadellos, dann dürfte es ziemlich gleichgültig sein, ob man nach dem Zeisel'schen oder nach dem in der angegebenen Weise korrigierten Gregor'schen Verfahren arbeitet. Enthält die Jodwasserstoffsäure jedoch noch geringe Mengen von Phosphorwasserstoff, dann wird die Gregor'sche Waschflüssigkeit, vorausgesetzt, daß sie nicht mehr als ein bis zwei Prozent Arsenigsäureanhydrid enthält, Vorteile bieten.

Beobachtungen über *aa*-Benzylphenylhydrazin

von

stud. phil. **Rudolf Ofner.**

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. April 1904.)

Im zweiten Teile meiner Arbeit[1] »Zur Kenntnis einiger Reaktionen der Hexosen«, in welchem ich die Darstellung des Benzylphenylglucosazons besprochen habe, wurde bereits darauf hingewiesen, daß sich noch vor dem Ausfallen des Hydrazons bezw. Osazons stets Drusen gelblicher bis brauner Kristalle ausgeschieden haben. Diese Kristalle rührten von einer Substanz her, welche sich in dem käuflichen Benzylphenylhydrazin als Verunreinigung in Lösung befand und durch die Gegenwart von Alkohol zum Teile und zwar kristallinisch zur Ausscheidung gebracht wurde. Eine Probe des Benzylphenylhydrazins für sich, mit Alkohol versetzt, schied nämlich nach einigen Stunden eine nicht unerhebliche Menge schwachgelber, nadelförmiger Kristalle aus, die mit dieser Substanz identisch waren. Die Prüfung mehrerer anderer als chemisch rein von den Firmen Kahlbaum und Schuchardt bezogenen Benzylphenylhydrazin-Präparate hat gezeigt, daß diese Verunreinigung in allen untersuchten Proben enthalten war und zwar in der Höhe von 10 bis 20%. Das zu prüfende Präparat wurde in die berechnete Menge stark verdünnter Salzsäure eingetragen, wobei die Base als Chlorhydrat in Lösung ging, während eine braune zähe

[1] Monatshefte für Chemie, *25*, Juni (1904).

Schmiere zurückblieb, die beim tüchtigen Durchschütteln fester wurde und sich durch Lösen in Äther vom Chlorhydrate der Base trennen ließ. Nach dem Abdestillieren des größten Teiles des Äthers wurde die zurückgebliebene braunrote, ätherische Lösung mit ziemlich viel Alkohol versetzt und durchgeschüttelt, worauf sehr bald die Ausscheidung des Gelösten in noch gelblich gefärbten Kristallen begann. Nach ungefähr zwei Stunden wurden dieselben abgesaugt und mit etwas kaltem Alkohol gewaschen. Die alkoholische Mutterlauge scheidet nach dem Verdunsten des überschüssigen Alkohols weitere Mengen der Substanz aus, mitunter auch in Form eines braunen Öles, welches nach einiger Zeit kristallinisch erstarrt. Mit Tierkohle aus heißem Alkohol umkristallisiert, nimmt die Substanz die Form weißer, seidenglänzender Nadeln an, welche bei 110 bis 111° schmelzen und den Schmelzpunkt bei nochmaligem Umkristallisieren nicht mehr ändern. Der Körper ist in Äther, Chloroform und Benzol sehr leicht, in kaltem Alkohol schwer löslich, in Wasser unlöslich. In konzentrierter Schwefelsäure löst er sich mit gelber Farbe auf, hingegen verursachen Oxydationsmittel, wie PbO_2 oder CrO_3, eine dunkelrotbraune Färbung der Lösung. Auch Eisessig nimmt die Substanz auf. Von verdünnter Salzsäure sowie von Kalilauge wird sie selbst beim Kochen nicht verändert. Beim Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure wird Benzaldehyd abgespalten Durch den positiven Ausfall der Reaktion von Lassaigne wurde Stickstoff nachgewiesen.

Die beobachteten Eigenschaften führten zu der Vermutung, daß es sich hier um das Benzylidenbenzylphenylhydrazon von der Formel $\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_7H_7 \end{matrix}\!\!>\!N-N=C_7H_6$ handeln könnte, welches bereits von Philipps[1] aus Benzylphenylhydrazin und Benzaldehyd erhalten und als ein bei 111° schmelzender Körper beschrieben worden ist. Zum Zwecke des Vergleiches wurde nun das Hydrazon synthetisch dargestellt und es hat sich auch in der Tat mit dem als Verunreinigung des Benzylphenylhydrazins isolierten Produkte als vollkommen identisch

[1] Philipps, Annalen, *252*, 289 (1889).

erwiesen. Der Mischungsschmelzpunkt zeigte keine Erniedrigung, sondern lag scharf bei 110 bis 111°. Nebenbei sei erwähnt, daß das Hydrazon in kaltem Alkohol nicht leicht löslich ist, wie dies Philipps irrtümlicherweise angibt, sondern ziemlich schwer.

0·2018 *g* Substanz gaben bei $b = 752\,mm$, $t = 17°$; 18 *ccm* feuchten Stickstoffs:

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{18}N_2$
N	10·2	9·8

Es lag wohl die Vermutung am nächsten, daß bei der Darstellung des Benzylphenylhydrazins aus Phenylhydrazin und Benzylchlorid letzteres durch Benzylidenchlorid verunreinigt gewesen sein mochte, was dann natürlich die Bildung des Hydrazons hätte zur Folge haben müssen. Ein Kontrollversuch hat gezeigt, daß bei der Einwirkung von Benzylchlorid, dem etwas Benzalchlorid zugefügt worden ist, sich aus dem Benzylphenylhydrazin das Hydrazon bildet. Doch mußte von dieser Annahme Abstand genommen werden, als sich gezeigt hatte, daß das Hydrazon auch entsteht, wenn bei der Darstellung des Benzylphenylhydrazins ein durch Fraktionierung vollkommen gereinigtes Benzylchlorid verwendet wird.

Um daher die Verhältnisse kennen zu lernen, unter denen diese Verunreinigung des Benzylphenylhydrazins zu stande kommt, wurde eine größere Quantität der Base nach Minunni's Vorschrift[1] dargestellt. 2 Moleküle reinen Phenylhydrazins wurden mit einem Moleküle reinen Benzylchlorids unter Kühlung zusammengebracht und dann durch 4 Stunden im Ölbade auf 115 bis 120° erwärmt. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsprodukt auf dem Wasserbade wieder angewärmt nd mit Wasser versetzt. Das als schweres Öl ungelöst geliebene *aa*-Benzylphenylhydrazin wurde in Äther aufenommen und aus diesem durch Schütteln mit verdünnter

[1] Minunni, Gaz., *22* (2), 219.

Salzsäure in Form seines Chlorhydrates abgeschieden. Der Äther, der jetzt nur die Verunreinigungen enthielt, wurde zum größten Teile abdestilliert und der Rückstand mit ziemlich viel Alkohol versetzt, wodurch sich nach kurzer Zeit das darin enthaltene Hydrazon krystallinisch ausschied. Nach Verarbeitung der Mutterlaugen konnte im ganzen über 15% an Hydrazon[1] konstatiert werden. Außerdem bildet sich das Hydrazon, und zwar in nicht unbeträchtlicher Menge, beim Erwärmen der wässerigen Lösung des Chlorhydrates der Base auf dem Wasserbade, insbesondere bei Gegenwart freier Salzsäure, ferner auch schon in der Kälte bei längerem Stehen des Salzes in salzsaurer Lösung.

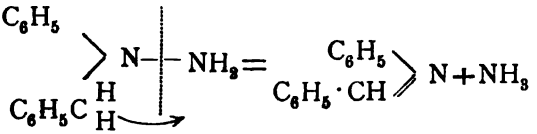
Fällt man das Chlorhydrat des Benzylphenylhydrazins aus seiner Lösung mit konzentrierter Salzsäure aus, so scheidet es sich in schön weißen, langen Nadeln ab. Läßt man dieselben in diesem Zustande längere Zeit hindurch unter der Mutterlauge stehen, so kann man wahrnehmen, daß die Nadeln allmählich lichtbraun werden und zerfallen. Nach ungefähr 2 bis 3 Wochen findet sich dann an Stelle des Chlorhydrates nur Hydrazon vor. Daß sich letzteres auch durch Zersetzung der freien Base bildet, kann schon aus dem Umstande abgeleitet werden, daß dasselbe in allen käuflichen Präparaten in größerer Menge vorhanden war, von denen anzunehmen ist, daß sie mit Sorgfalt bereitet worden sind. Sicher ist dies der Fall bei einem vom Herrn Hofrat Professor Dr. Huppert in Prag in liebenswürdiger Weise zur Verfügung gestellten Präparate, das er selbst, genau nach Vorschrift, vor fünf Jahren dargestellt hatte. Dieses Präparat enthielt, wohl weil es älter gewesen ist als die aus dem Handel bezogenen, die größte Quantität an dieser Verunreinigung und zwar zirka 45%. In diesem Präparate war sogar bereits ein Teil des Hydrazons in schönen Nadeln auskristallisiert, während die darüberstehende Base dunkelbraun gefärbt war.

Ich habe mich nun bemüht festzustellen, infolge welcher Umsetzung aus dem Benzylphenylhydrazin oder seinem chlor-

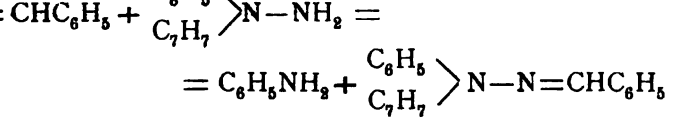
---

[1] Die nach der Theorie zu erwartende Menge Benzylphenylhydrazin = 100.

wasserstoffsauren Salze Benzylidenbenzylphenylhydrazon gebildet wird. Hiebei leitete mich folgender Gedankengang: Ein Molekül Benzylphenylhydrazin könnte sich nach der Gleichung



in Benzylidenanilin und Ammoniak zersetzen. Eine solche nur auf Wanderung eines Wasserstoffatoms beruhende Zersetzung kann wohl als möglich angesehen werden. Das entstandene Benzylidenanilin reagiert nun mit einem Molekül Benzylphenylhydrazin nach der Gleichung



indem sich Benzylidenbenzylphenylhydrazon und Anilin bildet. Eine solche Reaktion würde sich als Verdrängung des Anilinrestes im Benzylidenanilin durch Benzylphenylhydrazin ansehen lassen; sie könnte dem schon oft beobachteten Austausch der Oximidogruppe gegen den Phenylhydrazinrest und von diesem gegen die Oximidogruppe an die Seite gestellt werden, Umsetzungen, die insbesondere vor zwei Jahren von Fulda[1] im hiesigen Laboratorium in großer Anzahl bewerkstelligt worden sind. Auch der von mir beobachtete Fall[2] der Verdrängung des Benzylphenylhydrazinrestes durch jenen des Phenylhydrazins in dem Benzylphenylglucosehydrazon gehört in die gleiche Kategorie von Vorgängen. Es war also zunächst festzustellen, ob Benzalanilin in diesem Sinne mit Benzylphenylhydrazin reagiere.

Bringt man Benzylidenanilin und Benzylphenylhydrazin ungefähr molekularen Mengenverhältnissen zusammen, so agieren sie beinahe momentan und es entsteht in nahezu

[1] Fulda, Monatshefte für Chemie, *23*, 907 (1902).

[2] Monatshefte für Chemie, *25*, Juni (1904).

theoretischer Ausbeute das Benzalbenzylphenylhydrazon. Diese Reaktion erfolgt in gleicher Weise auch dann, wenn man alkoholische Lösungen beider Bestandteile kalt zusammenbringt. Diese Beobachtung reicht natürlich nicht aus, um die Richtigkeit obiger Annahme behaupten zu können. Bei der großen Leichtigkeit, mit welcher sich Benzalanilin mit Benzylphenylhydrazin zu Hydrazon umsetzt, war es nicht zu erwarten, daß es gelingen könnte, ersteres in den unreinen Präparaten des Benzylphenylhydrazins nachzuweisen. Hingegen war es meine Aufgabe, die Gegenwart von Anilin und Ammoniak darzutun, um eine Bestätigung für meine Vermutung betreffend den Reaktionsverlauf zu finden. Um diese beiden Produkte nachzuweisen,[1] wurde das stark salzsaure Filtrat vom Chlorhydrate des Benzylphenylhydrazins, in dem sich diese leichter löslichen Bestandteile, nämlich Salmiak und salzsaures Anilin vorfinden sollten, zur Verjagung der überschüssigen Salzsäure auf dem Wasserbade eingedampft, der Rückstand mit Kalilauge alkalisch gemacht und einer Wasserdampfdestillation unterworfen. Im Destillate wurde zwar Ammoniak nachgewiesen, während der Nachweis von Anilin nicht sicher gelang.

Hingegen konnte Phenylhydrazin in nicht unbeträchtlicher Menge mit Sicherheit nachgewiesen werden. Es wurde daher von einer weiteren Untersuchung auf Anilin Abstand genommen, da unter diesen Verhältnissen das etwaige Vorhandensein desselben nicht mehr als Beweis für die Richtigkeit der obigen Annahme hinsichtlich des Umsetzungsvorganges gelten kann. Bekanntlich liefert ja auch Phenylhydrazin bei der Zersetzung Anilin und Ammoniak.

Es galt nun festzustellen, ob das Phenylhydrazin in dem untersuchten Präparate von der Darstellung her etwa zurückgeblieben war, was ich für weniger wahrscheinlich hielt, da das Präparat mit Sorgfalt hergestellt worden ist, oder ob es sich aus dem Benzylphenylhydrazin neben dem Hydrazon auch Phenylhydrazin bildet.

---

[1] Hiebei wurde das bereits erwähnte Huppert'sche Präparat verwendet, aus dem vorher das Hydrazon abgeschieden worden ist.

Zu diesem Zweck wurde reines Chlorhydrat des Benzylphenylhydrazins (Smp. 167°) unter ziemlich konzentrierte Salzsäure der Umsetzung überlassen, das entstandene Hydrazon abfiltriert und das Filtrat eingedampft, wobei tatsächlich eine große Menge salzsauren Phenylhydrazins (Smp. 240°) erhalten wurde.

Daraus war ersichtlich, daß sich die Umwandlung des Benzylphenylhydrazins in einem andern Sinne vollziehen müsse, als oben angenommen worden war. Die Umsetzung erfolgt daher in der Weise, daß sich neben dem Hydrazon noch Phenylhydrazin bildet. Es scheint demnach die Zersetzung im Sinne der nachstehenden Gleichung zu erfolgen:

$$2\,\begin{matrix}C_6H_5\\C_7H_7\end{matrix}\!\!>\!N-NH_2 =$$

$$= \begin{matrix}C_6H_5\\C_7H_7\end{matrix}\!\!>\!N-N=C_7H_6+C_6H_5NH-NH_2+H_2$$

Der hiebei auftretende Wasserstoff könnte auf jede der in der Gleichung vorkommenden Substanzen reduzierend einwirken, wobei die entsprechenden Reduktionsprodukte in geringer Menge entstehen würden.

Darstellung von reinem Benzylphenylhydrazin.

Meine Erfahrungen haben mich gelehrt, daß man nur frisch bereitetes oder, falls ein älteres Präparat vorliegt, neuerdings einem Reinigungsverfahren unterworfenes Benzylphenylhydrazin anwenden sollte. Um möglichst reines, hydrazonfreies Benzylphenylhydrazin zu erhalten, wird die nach Minunni dargestellte Base nochmals in der berechneten Menge stark verdünnter Salzsäure gelöst, filtriert, das Chlorhydrat mit konzentrierter Salzsäure gefällt, abgesaugt, in etwas angesäuertem Wasser gelöst, mit Äther ausgeschüttelt und aus der wässerigen Lösung die Base mit überschüssiger Kalilauge frei gemacht. Diese wird sodann in Äther aufgenommen und die Lösung über festem Ätzkali getrocknet. Alle diese Operationen haben ohne langen Verzug zu geschehen. Die jetzt fast reine Base wird durch vollständiges Abdestillieren des Äthers als beinahe farbloses Öl gewonnen. Im Vakuum bei

einem Drucke von 38 *mm* läßt es sich bei 216 bis 218° vollständig unzersetzt destillieren.[1] Ein Tropfen desselben, mit Benzaldehyd zusammengebracht, lieferte sofort Benzylidenbenzylphenylhydrazon. In der Kältemischung wurde die destillierte Base zäher, ohne jedoch zu erstarren. Das »kristallinische Benzylphenylhydrazin«, welches Philipps[2] erhalten haben will, dürfte wohl etwas anderes gewesen sein. Ein Teil der reinen Base, bei Luftdruck erhitzt, begann bei 185° zu sieden, wobei jedoch starke Ammoniakentwicklung stattfand, während das Destillat ein wenig nach Benzaldehyd roch und nach einigen Tagen eine braunrote Färbung annahm. Der Rückstand im Fraktionierkölbchen wurde beim Erkalten fest und schmolz unscharf bei 137 bis 145°. Es war daher bei der Destillation unter Atmosphärendruck Zersetzung eingetreten. Liegen stark gelb gefärbte oder gar rotbraune Benzylphenylhydrazin-Präparate vor, so sind dieselben vor Gebrauch in der oben angegebenen Weise zu reinigen. Frei von Hydrazon ist das Präparat, wenn es sich in verdünnter Salzsäure klar löst, ohne daß eine gefärbte Schmiere zurückbleibt. Auch die Färbung der Base selbst ist ein wichtiges Kriterium für deren Reinheit.

Der Umstand, daß es bis jetzt nicht bekannt war, daß Benzylphenylhydrazin, oft sogar in hohem Grade, durch das Hydrazon verunreinigt ist, hat bereits zu Irrtümern Anlaß gegeben.

So erhielt Minunni[3], als er das Semikarbazid des Benzylphenylhydrazins darzustellen versuchte, statt desselben eine Substanz, deren Konstitution er nicht ermitteln konnte, da er sie für ein Reaktionsprodukt des Benzylphenylhydrazins mit

---

[1] Bei der Analyse dieses Präparates gaben 0·1970 *g* Substanz bei $b = 741$ *mm*, $t = 24°$, 25 cm^3 feuchten Stickstoffs.

In 100 Teilen:	Gefunden	Berechnet für $C_{13}H_{14}N_2$
N.....	14·23	14·1

[2] Philipps, Annalen, 252, 288.

[3] Minunni, Gaz. *27* (2), 243.

Harnstoff gehalten hat. Er schreibt zwar dieser Substanz die empirische Formel $C_{39}H_{34}N_4$ zu, doch weisen die von ihm beschriebenen Eigenschaften darauf hin, daß er nichts anderes als das in Rede stehende Hydrazon vor sich hatte, welches entweder in dem angewendeten Benzylphenylhydrazin bereits enthalten war und nach dem Versetzen mit Alkohol sich ausgeschieden hatte oder auch beim Erhitzen des Benzylphenylhydrazins mit Harnstoff, jedoch ohne dessen Mitwirkung entstanden sein konnte. Ganz besonders maßgebend dafür, daß Minunni es mit dem Hydrazon zu tun hatte, ist die von ihm mitgeteilte Analyse seiner Substanz:

In 100 Teilen:

	Minunni fand	Berechnet für das Hydrazon $C_{20}H_{18}N_2$
C.....	83·82	83·91
H	6·1	6·29
N	10·08	9·8

Nach den von mir angestellten Versuchen, wobei ich mit gereinigtem Benzylphenylhydrazin, sonst aber unter denselben Umständen wie Minunni gearbeitet habe, erhielt ich bei der Reaktion mit Harnstoff eine andere Substanz, welche bei 128° schmolz. Bei Steigerung der Temperatur trat auch nicht, wie bei Minunni, Verharzung ein, sondern es resultierte ein weißer Körper vom Schmelzpunkte 168°. Die Untersuchung dieser Substanzen ist im Gange und die Resultate derselben sollen demnächst veröffentlicht werden.

Auch Philipps[1] dürfte einem ähnlichen Irrtume verfallen sein. Bei der Darstellung des Diphenyldibenzyltetrazons erhielt er eine Substanz vom Schmelzpunkte 109°, die er für das erwartete Tetrazon hielt, die wohl aber wieder nichts anderes als das Hydrazon gewesen sein dürfte, da das Tetrazon nach Minunni[2] bei 143 bis 144° schmilzt, eine Angabe, die ich an einem von mir bereiteten Präparate bestätigt fand.

[1] Philipps, An. *252*, 290.

[2] Minunni, Gaz., *22* (2) 224 (1892).

Vor etwa 12 Jahren haben Paal und Bodewig[1] bei der Einwirkung von *o*-Nitrobenzylchlorid auf Phenylhydrazin neben dem *aa*-*o*-Nitrobenzylphenylhydrazin auch einen Körper erhalten, den die beiden Forscher als Bis-*o*-Nitrobenzylphenylhydrazin auffaßten und ihm die Formel

$$\begin{matrix} C_6H_4(NO_2)—CH_2 \\ C_6H_5 \end{matrix} \Big\rangle N—NH \cdot CH_2—C_6H_4(NO_2)$$

zuschreiben.

Nach dem vorstehend Dargelegten ist es in hohem Grade wahrscheinlich, daß dieser Körper das um 2 Wasserstoffatome ärmere *o*-Nitrobenzyliden-*o*-nitrobenzylphenylhydrazon gewesen ist.

Die von den genannten Autoren ausgeführte Analyse des Körpers paßt viel besser für die Formel des Hydrazons als für die von jenen angenommene, wie aus nachstehender Zusammenstellung ersichtlich ist:

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{18}N_4O_4$	Berechnet für das Hydrazon $C_{20}H_{16}N_4O_4$
C.....	63·87	63·49	63·8
H	4·57	4·76	4·3
N	15·03	14·82	14·9

Bei der Ausführung dieser Arbeit hat mir mein hochverehrter Lehrer, Herr Professor Dr. Guido Goldschmiedt, unter dessen Leitung ich die Untersuchungen durchgeführt habe, seine ausgezeichnete Unterstützung in Rat und Tat in vollstem Maße angedeihen lassen, wofür ich ihm hiemit meinen innigsten Dank sage.

[1] Paal und Bodewig B., *25*, 2902.

Über Gallo- und Resoflavin

von

J. Herzig und **R. Tscherne.**

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 28. April 1904.)

Das Galloflavin wurde zuerst von R. Bohn in der Bad. Anilin- und Sodafabrik entdeckt und entsteht bei der Oxydation der Gallussäure durch den Sauerstoff der Luft bei Gegenwart von wenig Ätzkali und bei niedriger Temperatur. Bohn und Graebe[1] haben dann diese Verbindung untersucht und mit einiger Reserve als wahrscheinliche Formel, $C_{18}H_6O_9$ aufgestellt. Auch in Bezug auf die Zahl der Hydroxylgruppen äußern sich die Autoren nicht mit absoluter Sicherheit. Seitdem ist unsere Kenntnis über diesen Körper nicht wesentlich gefördert worden.

Von zwei Gesichtspunkten aus schien es uns von Wert die Untersuchung dieses Farbstoffes wieder aufzunehmen. Man konnte daran denken, irgend welchen Zusammenhang mit dem jetzt so gut bekannten und studierten Flavon- und Flavonolderivaten anzunehmen und dies wäre umso wichtiger, als die Bildung gelber Farbstoffe aus den aromatischen Oxysäuren eine ganz allgemeine Reaktion zu sein scheint.

Unter Nr. 85390 (D. R. P.) hat die Bad. Anilin- und Sodafabrik ein von O. Bally aufgefundenes Verfahren patentiert zur Darstellung gelber Beizenfarbstoffe aus aromatischen Oxykarbon-

[1] Berl. Ber. XX, 2327 (1884).

säuren durch Oxydation mittelst Persulfat in schwefelsaurer Lösung oder durch die oxydierende Wirkung des elektrischen Stromes. In der Patentschrift werden die Verbindungen aus Salicylsäure, *m*-Oxy-, sym. *m*-Dioxybenzoesäure und deren Ester, Gallussäure und deren Ester, sowie Tannin angeführt und nach der Beschreibung lag die Vermutung sehr nahe, daß der mit Persulfat aus Gallussäure erhaltene Körper mit Galloflavin identisch wäre.

Unsere bei der Untersuchung dieser Verbindungen erhaltenen vorläufigen Resultate wollen wir nun zur Wahrung dieses Arbeitsgebietes kurz mittheilen.

Das Galloflavin haben wir bis in die letzte Zeit immer durch Zersetzen des reinen Acetylproduktes mittels Schwefelsäure dargestellt, ein Verfahren, welches schon Bohn und Graebe angewendet haben. In der letzten Zeit hat die Bad. Anilin- und Sodafabrik uns mit großer Liebenswürdigkeit ein reines schön kristallisierendes Galloflavin zur Verfügung gestellt und wir genügen nur einer angenehmen Pflicht, wenn wir schon hier für das große Entgegenkommen und für die wiederholte tatkräftige Unterstützung unseren besten Dank aussprechen. Wir sind auch in der Lage die Darstellungsweise dieses kristallisierten Präparates mitzuteilen. 12 *g* reines Galloflavin in Teigform werden mit einem Liter Wasser und einem Liter gewöhnlichen Alkohol vermischt und auf dem Wasserbad auf 80 bis 85° C. erhitzt. Man löst das Galloflavin mit 10 cm^3 Natronlauge 30° Bé. auf, filtriert rasch und fällt mit 40 cm^3 reiner Salzsäure bei 80 bis 85° aus. Das Galloflavin kristallisiert dann in dünnen Plättchen aus. Die Aschenbestimmung, welche wir ausgeführt haben, ergab folgendes Resultat:

0·2838 *g* Substanz gaben 0·0002 *g* Asche.
0·3271 *g* Substanz gaben 0·0002 *g* Asche.
1·0014 *g* Substanz gaben 0·0006 *g* Asche.

Der von Bohn und Graebe gefundene Kohlenstoffgehalt schwankte zwischen 50·81 und 51·2 %, der Wasserstoffgehalt wurde zu 2·24 bis 2·67 % ermittelt. Wie die Autoren angaben, entsprechen diese Zahlen am besten der Formel $C_{13}H_6O_9$, weniger gut den Ausdrücken $C_{13}H_8O_9$ oder $C_{14}H_8O_{10}$.

	Berechnet für		
	$C_{13}H_6O_9$	$C_{13}H_8O_9$	$C_{14}H_8O_{10}$
C.....	50·98	50·64	50·00
H.....	1·96	2·59	2·38

Zahlreiche von uns ausgeführte Analysen der Substanz von verschiedener Darstellung lieferten das Resultat C: 50·84 bis 51·76; H 2·27 bis 2·79. Mit Rücksicht auf diese Umstände haben wir die Bestimmung des Kohlenstoffes im geschlossenen Rohre mit Bleichromat vorgenommen, und zwar mit folgendem Resultate:

I. 0·1755*g* Substanz gaben 0·3344*g* Kohlensäure.
II. 0·3321*g* Substanz gaben 0·6337*g* Kohlensäure.

In 100 Teilen:

	Gefunden	
	I.	II.
C.....	51·96	52·02

Diese analytischen Daten stimmen besser auf die Formel $C_{15}H_8O_{10}$, wie folgende Zusammenstellung zeigt.

In 100 Teilen:

	Gefunden im Mittel	$C_{15}H_8O_{10}$
C.....	51·99	51·72
H.....	2·52	2·29

Es liegt hier, wie man sieht, ein ziemlich komplizierter Fall vor, dessen volle Aufklärung ohne genaues sorgfältiges Studium vieler Derivate und namentlich Zersetzungsprodukte kaum möglich sein wird.

Das Acetylgalloflavin ist bereits von Bohn und Graebe argestellt worden und haben wir in Bezug auf Darstellung nd Eigenschaften ihren Angaben nichts hinzuzufügen. Den chmelzpunkt fanden wir bei 232 bis 234°.

Die von uns ausgeführten Analysen lieferten folgendes esultat: 53·51 bis 53·83 % C. und 3·19 bis 3·51 % H.

	Gefunden im Mittel	Bohn und Graebe
C	53·67	53·35
H	3·35	3·18

Aus der Elementaranalyse allein läßt sich aber leider weder die Zahl der eingetretenen Acetylgruppen ermitteln noch ein Schluß auf die Formel der ursprünglichen Substanz ziehen. Bohn und Graebe haben infolgedessen auch das Chloracetylderivat dargestellt, dessen Analysen am besten auf die Formel $C_{13}H_2O_9(CH_2Cl.CO)_4$ gestimmt haben.

Wir haben versucht, die Zahl der Acetylgruppen nach der bei den Flavonolderivaten zur Anwendung gelangten Restmethode von Liebermann[1] zu ermitteln, und zwar mit folgendem Resultate:

I. 1·5321*g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·9546*g* Galloflavin
II. 2·4813*g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 1·5428*g* Galloflavin
III. 1·6255*g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 1·0250*g* Galloflavin.

In 100 Teilen:

	Gefunden			$C_{15}H_3O_5(OC_2H_3O)_5$
Galloflavin	I.	II.	III.	
$[C_{15}H_3O_5(OH)_5]$..	62·36	62·18	63·05	62·37

Selbsverständlich mußte man sich die Sicherheit schaffen, daß Galloflavin bei der gleichen Behandlung mit Schwefelsäure nahezu unverändert bleibt. Es soll aber gleichzeitig bemerkt werden, daß diese analytischen Daten keineswegs eindeutig für unsere Formel sprechen. So z. B. verlangt der Ausdruck $C_{15}H_2O_5(OC_2H_3O)_4$ von Bohn und Graebe 62·44 % wiedergewonnenes Galloflavin.

Alle für das Galloflavin vorläufig möglichen Formeln besitzen jedenfalls eine große Zahl von Sauerstoffatomen, über deren Funktion man keinen Aufschluß geben kann. Es ist daher begreiflich, daß Bohn und Graebe Reduktionsversuche verschiedener Art ausgeführt haben, aber leider ohne jeden sichtbaren Erfolg. Wir haben das Galloflavin der reduzierenden

[1] Meyer Atomgruppen. Springer. Berlin 1904, p. 18, Berl. Ber. *21*. 1682 (1884).

Acetylierung unterworfen in der Art, wie es Herzig und Pollak[1] beim Brasilein ausgefürt haben. Es ist dies nur eine Modifikation der ursprünglichen von Liebermann[2] herrührenden Methode der reduzierenden Acetylierung. Bei diesem Versuch resultierte das gewöhnliche Acetylgalloflavin mit allen seinen Eigenschaften und auch die Analyse ergab die Identität beider Verbindungen.

Mit Rücksicht auf die großen Fortschritte in der Aufklärung der Pflanzenfarbstoffe durch das Studium ihrer Alkylderivate war unser Streben auch hier dahin gerichtet, ein Alkylderivat herzustellen. Nachdem wir verschiedene Methoden mit negativem Erfolg durchprobiert hatten, gelang uns schließlich die Darstellung eines Methylgalloflavins ganz glatt durch Behandeln des Galloflavins mit Diazomethan in ätherischer Suspension. Die quantitativ und qualitativ ausgezeichnete Ausbeute war umso weniger zu erwarten, als weder das Galloflavin selbst, noch das Methylgalloflavin sich in Äther lösen und man trotzdem bis zur vollkommenen Alkylierung eine sehr starke, quantitativ verlaufende Einwirkung beobachten kann. Das Ende der Reaktion ist dann gegeben, wenn nach 6 Stunden beim Abdestillieren ein Überschuß von Diazomethan nachweisbar ist.

Das Methylgalloflavin läßt sich aus Eisessig und Essigäther umkristallisieren und wird aus diesen Solventien in Form hellgelber Nadeln erhalten, welche bei 235 bis 237° schmelzen.

Die Analysen der bei 100° getrockneter Substanz ergaben folgende Daten:

Im offenen Rohr:

I. 0·2975*g* Substanz gaben 0·6242*g* Kohlensäure und 0·1138*g* Wasser.
II. 0·2946*g* Substanz gaben 0·6192*g* Kohlensäure und 0·1126*g* Wasser.

Im geschlossenen Rohr:

III. 0·3114*g* Substanz gaben 0·6586*g* Kohlensäure.
IV. 0·3108*g* Substanz gaben 0·6595*g* Kohlensäure.
V. 0·2478*g* Substanz gaben nach Zeisel 0·6912*g* Jodsilber.
VI. 0·2981*g* Substanz gaben nach Zeisel 0·8227*g* Jodsilber.

---

[1] Monatshefte für Chemie, XXII, 207 (1901).
[2] Berl. Ber. *21*, 442 (1888); *24*, 4130 (1891).

In 100 Teilen:

	Gefunden						
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	$C_{15}H_8O_5(OCH_3)_5$
C ...	57·22	57·32	57·69	57·86	—	—	57·42
H ...	4·27	4·29	—	—	—	—	4·31
CH_3O	—	—	—	—	36·79	36·40	37·08

Außer den angeführten Methoxylbestimmungen haben wir bei Körpern verschiedener Darstellung noch andere Daten erhalten, welche hier angeführt werden mögen: Prozent $CH_3O = 36·93$, 36·53, 36·81, 36·80.

Durch Zusatz von Essigsäureanhydrid wird die Zahl nicht wesentlich verändert. Wir heben dies deshalb hervor, weil durch diese Methoxylzahl die Formel von Bohn und Graebe mit $C_{18}H_6O_9$ sehr unwahrscheinlich wird [$C_{18}H_2O_5(OCH_3)_4$ verlangt 34·25%, $C_{18}HO_4(OCH_3)_5$ hingegen 41·23% OCH_3]. Dasselbe gilt selbstverständlich auch für die andere Formel derselben Autoren mit $C_{18}H_8O_9$. Ihre dritte Formel $C_{14}H_8O_{10}$ endlich erfordert folgende Werte

	$C_{14}H_8O_5(OCH_3)_5$
C	56·16
H	4·43
OCH_3	38·18

Man kann daher behaupten, daß die Formel $C_{15}H_8O_5(OH)_5$ mit den bisher ermittelten Daten am besten in Einklang zu bringen ist. Trotzdem kann wohl auch diesem Ausdrucke nur ein provisorischer Charakter beigemessen werden, namentlich mit Rücksicht auf den Umstand, daß die Molekulargröße des Galloflavins oder der Derivate desselben bisher nicht bestimmt worden ist.

Ein anderer Umstand ist aber noch bemerkenswert. Das Acetyl- und Methylgalloflavin unterscheiden sich von einander ganz deutlich durch die Färbung ihrer Kristalle. Während das Acetylgalloflavin nahezu weiß zu erhalten ist, besitzen die Kristalle des Methylgalloflavins einen deutlichen gelben Stich. Obwohl die aufgestellten Formeln dagegen sprechen, könnte man

doch mit Rücksicht auf die verschiedene Färbung daran denken, daß das Methylderivat noch weiter acetylierbar wäre. Dies ist nun aber tatsächlich nicht der Fall und man erhält beim Behandeln des Methylderivates mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat die unveränderte Substanz quantitativ wieder.

Wie sich nun auch die definitive Formel gestalten mag, so muß man jedenfalls an die Möglichkeit von Laktonbindungen denken, zumal man sich über die Funktion einiger Sauerstoffatome noch keine bestimmte Vorstellung bilden kann. Tatsächlich löst sich das Methylgalloflavin schon in der Kälte in Alkalien auf, die Lösung verfärbt sich aber, namentlich wenn sie konzentriert ist, sehr bald und wir waren bis jetzt nicht imstande, aus der alkalischen Lösung kristallinische Produkte zu erhalten. Wir können also vorläufig über die verschiedenen Fragen, welche sich in Zukunft mit Hilfe der Alkylderivate werden beantworten lassen, nichts aussagen.

Wie bereits erwähnt, haben wir zur Aufklärung des Galloflavin auch den Weg über die von der Bad. Anilin- und Sodafabrik patentierten Farbstoffe aus aromatischen Oxysäuren gewählt. Wenn es gelingt, die Relation dieser Farbstoffe zu einander und zum Galloflavin ins Klare zu bringen, so wäre damit wohl eine Förderung der ganzen Frage ermöglicht.

Ursprünglich lag auch die Vermutung nahe, daß das mit Persulfat dargestellte Oxydationsprodukt aus Gallussäure identisch wäre mit Galloflavin.

Nach gütigen privaten Mitteilungen der Fabrik ist nun aber das nach D. R. P. 85.390 aus Gallussäure erhaltene Oxydationsprodukt zweifellos mit Galloflavin nicht identisch.

Die Bad. Anilin- und Sodafabrik hat uns in liberalster Weise eine größere Partie des Oxydationsproduktes aus sym. Dioxybenzoesäure (Resoflavin) zur Verfügung gestellt und die Versuche die wir bis jetzt angestellt haben, zeigten, daß eine große Ähnlichkeit im Verhalten beider Körper (Reso- und Galloflavin) besteht.

Das Acetylresoflavin ist weiß, in Essigsäure und Essigäther schwer löslich (Schmelzpunkt 274 bis 277°).

Das Resoflavin läßt sich mit Diazomethan vollkommen methylieren. Das Methylderivat (Schmelzpunkt 282 bis

283°) ist deutlich gelb, läßt sich nicht weiter acetylieren und verhält sich gegen Alkalien ähnlich wie Methylgalloflavin.

Die bisher ermittelten analytischen Daten lassen noch kein klares Bild über das Verhältnis des Resoflavins zum Galloflavin erkennen.

Wir wollen infolge dessen dieselben noch gar nicht anführen. Es scheint hier ein größeres Molekül vorzuliegen; aber es ist außerdem nicht unmöglich, daß das Molekül des Galloflavins größer ist als $C_{15}H_8O_{10}$. Annähernd stimmen nämlich alle Analysen auf ein Multiplum von $C_8H_2O_2$. Für ein größeres Molekül würden die hohen Schmelzpunkte des Acetyl- und Methylgalloflavins, respektive Acetyl- und Methylresoflavins sprechen.

Für die Bestimmung der Molekulargrößen ergeben sich bei den vorliegenden Löslichkeitsverhältnissen einige Schwierigkeiten. Vielleicht wird sich hierin auch Wandel schaffen lassen durch das Studium der Farbstoffe, welche man nach dem bereits erwähntem Patente aus den Estern der Oxysäuren erhält.

Eine Fülle von Material liegt also noch zur Bearbeitung vor uns, eine Reihe von Schwierigkeiten ist noch zu bewältigen. Trotzdem glauben wir doch diesen Verhältnissen nachgehen zu müssen, weil möglicherweise hier ein neuer Typus von Farbstoffen vorliegen kann.

Ein wesentlicher Vorteil liegt jedenfalls bei der weiteren Untersuchung dieser Verbindungen in der Möglichkeit der Darstellung und Zersetzung der Methylderivate. Die Methylierung mittels Diazomethan ist nach unseren vorläufigen Versuchen aber auch berufen bei anderen wichtigen Gallussäurederivaten (Gerbsäuren) eine bedeutende Rolle zu spielen. Bei dem Umstande als der wesentliche Fortschritt bei dem analytischen Studium der Pflanzenfarbstoffe durch den Abbau der Alkylderivate bewirkt wurde sind wir wohl berechtigt auch hier uns einige Aufklärung zu erhoffen, zumal die Zersetzungsprodukte gut zu kristallisieren scheinen.

Zur Kenntnis einiger Reaktionen der Hexosen

von

stud. phil. **Rudolf Ofner.**

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. März 1904.)

1. Die Seliwanoff'sche Reaktion.

Im Jahre 1885 hat A. Ihl[1] gefunden, daß die Kohlehydrate, wie Rohrzucker, Traubenzucker, Milchzucker, Dextrin und Stärke beim Kochen mit verdünnter H_2SO_4 oder HCl in karamelartige Körper übergehen, welche mit Phenolen (die beiden Naphtole, Resorcin, Phloroglucin, Pyrogallussäure) bei Gegenwart von Salzsäure leicht färbige Verbindungen liefern; besonders reaktionsfähig erwies sich Rübenzuckerkaramel. Später hat Loew[2] die Einwirkung von Resorcin und »etwas Salzsäure« in konzentrierter alkoholischer Lösung studiert und gefunden, daß Formose sofort eine tiefrubinrote Färbung, Fruchtzucker und Rohrzucker eine zwiebelrote Färbung geben.

Bei Dextrose trat erst nach längerem Kochen eine schwachrötliche Färbung ein. Später hat Seliwanoff[3] die von Ihl beschriebene Reaktion mit Rohrzucker erhalten, indem er eine kaltbereitete wässrige Lösung von 2 Teilen Rohrzucker und 1 Teil Resorcin mit »konzentrierter Salzsäure« schnell erwärmte. Das Gemisch färbte sich rasch rot und nach

---

[1] Chem. Centralblatt, 1885, p. 761; Chem. Zeitung, 1886, 231, 451, 485; Pol. Not. XL., 188 bis 189.

[2] Journal für prakt. Chemie., XXXIII., 332 (1886).

[3] Ber. XX, 181 bis 182 (1887).

dem Erkalten setzte sich ein reichlicher dunkler Niederschlag ab, der sich in Alkohol mit schön roter Farbe löste. Dieselbe Reaktion erhielt er bei Fruchtzucker und Raffinose, nicht aber bei Dextrose, Galaktose, Maltose, Milchzucker und Inosit. Die Reaktion wurde von ihm daher als spezifische Reaktion auf Lävulose und jene Polyosen erklärt, welche bei der Spaltung Fruchtzucker liefern.

Nach Tollens[1] geben auch Mannose und die Pentosen diese Reaktion nicht. Im Jahre 1891 bespricht Seliwanoff[2] nochmals seine Reaktion, indem er erklärt, daß nur bei der Hydrolyse Lävulose liefernde Zucker diese Reaktion geben.

Lobry de Bruyn und A. van Eckenstein[3] fanden, daß auch die synthetisch erhaltenen Ketosen der Hexosenreihe, wie Tagatose, Galtose, Pseudofruktose, die »Seliwanoff'sche Reaktion« geben, und später zeigte Neuberg,[4] daß sie den Ketozuckern aller Reihen zukomme. Denn Arabinoketose, Ketotetrose und Dioxyaceton liefern nach Neuberg den gleichen oder zum mindesten einen in der Nuance von demjenigen der Seliwanoff'schen Reaktion nicht zu unterscheidenden Farbstoff. Es wurde daher die Seliwanoff'sche Reaktion nicht mehr als spezifische Reaktion auf Lävulose, sondern als allgemeine Ketosenreaktion angewendet.

Wenn man die Angaben über die Einwirkung der Salzsäure auf Zucker bei Gegenwart von Resorcin in der Literatur verfolgt, so muß es auffallen, daß einige Forscher das Eintreten einer intensiven Farbenreaktion auch bei Aldosen erhalten haben, während nach Seliwanoff dies nur eine Lävulose-Reaktion, nach Neuberg eine allgemeine Ketosen-Reaktion sein soll. Die beiden letztgenannten Forscher erhielten tatsächlich bei Aldosen negative Resultate, während A. Ihl bei Traubenzucker und Milchzucker mit Resorcin und Salzsäure färbige Verbindungen erhalten hatte, bevor noch Seliwanoff seine Reaktion veröffentlicht hat.

---

[1] Versuchsstation, *39*, 421.

[2] Chem. Centralblatt, 1891, I, 55.

[3] Rec. des Trav. chim. des Pays Bas, *16*, 262 (1897).

[4] Zeitschr. für physiol. Chemie: XXXI, 564 (1900); XXXVI, 228.

Loew wiederum hat zwar bei Formose die tiefrubinrote Färbung konstatiert, dagegen erhielt er bei der Lävulose und Rohrzucker nur eine zwiebelrote Färbung. Bei Dextrose trat erst nach längerem Kochen eine schwachrötliche Färbung ein. A. Conrady[1] erhielt die Färbung und die Trübung bei Fruchtzucker und Glukose, dagegen nicht bei Milchzucker, so daß er diese Reaktion zum Nachweis von Rohrzucker, beziehungsweise Glukose in Milchzucker empfahl.

Anläßlich einer demnächst mitzuteilenden Untersuchung der Produkte der Hydrolyse der Polysaccharide des Samens von Nephelium lappaceum habe ich mich der Seliwanoff'schen Reaktion bedient und hiebei Beobachtungen gemacht, welche mich zu näherem Eingehen auf dieselbe veranlaßten. Die auseinandergehenden Befunde haben hienach ihren Grund darin, daß der positive Ausfall der Reaktion auch bei Aldosen hauptsächlich von der Konzentration der angewendeten Salzsäure in der Lösung abhängig ist. Daher ist auch die Seliwanoff'sche Reaktion in der Form, wie sie von Seliwanoff selbst angegeben wird, unzuverlässig und unbrauchbar. Seliwanoff legt nämlich in seiner Vorschrift gar kein Gewicht auf die Menge und die Konzentration der Salzsäure. Bei den von mir angestellten Versuchen hat sich aber gezeigt, daß auch die Aldosen, wie Glukose und Mannose, und ebenso die Maltose bei entsprechender Konzentration der Salzsäure die rote Färbung und den charakteristischen Niederschlag, allerdings mit verschiedener Intensität, geben; hingegen ist die alkoholische Lösung des Niederschlages in allen diesen Fällen von derselben Färbung. Bei Galaktose und Milchzucker ist der Niederschlag unter Anwendung ungefähr gleicher Mengen weniger ausgiebig, als bei Glukose. Pentosen liefern zumeist keine rote Färbung und einen grünlichschwarzen Niederschlag, der mit dem der Fruktose nicht zu verwechseln ist. Die Salzsäure wirkt eben auf die verschiedenen Zucker verschieden stark ein. Wird Fruktose in einer 12% HCl-Lösung

[1] Chem. Centralblatt, 1895, 362.

zirka 30 Sekunden erhitzt, so wird die Lösung braun (was auf Zersetzung schließen läßt), und der Zusatz von etwas Resorcin zu der heißen Lösung genügt, um die charakteristische Färbung intensiv hervorzubringen.

Dagegen erhält man unter den gleichen Umständen bei Traubenzucker ohne Resorcin keine Braunfärbung der Lösung und die Zugabe von Resorcin bewirkt nur eine schwache Rosafärbung oder lichte Braunfärbung. Dies stimmt mit der allgemeinen Erfahrung überein, daß die Lävulose leichter zersetzlich ist als die Glukose. Nimmt man dagegen eine 24prozentige Salzsäure, so tritt auch beim Traubenzucker die analoge Reaktion, die schon bei 18% Salzsäure bemerkbar ist, in der gleichen Intensität auf, wie sie bei Fruchtzucker bereits durch eine zwölfprozentige Salzsäure erhalten wird. Aus diesem Grunde läßt sich erklären, warum zum Beispiele Conrady bei Glukose Färbung und Niederschlag bekam, während Seliwanoff und Neuberg die Reaktion bei Aldosen nicht erhielten. Letzterer nahm, ähnlich wie Tollens[1], starke Salzsäure, im Verhältnisse 1:1 mit Wasser verdünnt, bei welcher Konzentration die Aldosen, wenn sie sehr rasch erhitzt werden, keine besonders starke Farbenreaktion zeigen. Doch braucht man nur etwas länger zu erhitzen oder diese Konzentration nur um weniges zu überschreiten, so stellt sich auch bei den Aldosen die Reaktion in intensiver Weise ein.

Nach meinen Untersuchungen, die systematisch mit Salzsäuren verschiedener Konzentration bei nachstehenden Zuckerarten: Fruktose, Glukose, Rohrzucker, Mannose[2], Maltose, Galaktose, Milchzucker, Isodulcit und Arabinose angestellt wurden, hat sich gezeigt, daß zur Prüfung auf Fruktose neben Traubenzucker und anderen Aldosen die Seliwanoff'sche Reaktion dahin abgeändert werden müsse, daß man eine kleine Menge Zucker mit wenig Resorcin in 3 bis 4 cm^3 zwölfprozentiger Salzsäure löst und nicht länger als 20 Sekunden kocht. Bei Gegenwart von Lävulose tritt sofort eine tiefrote Färbung und starke

[1] L. c.

[2] Bei Mannose tritt die Farbstoffbildung deutlicher auf als bei den übrigen Aldosen.

Trübung ein. Liegt zur Untersuchung eine Zuckerlösung oder Harn vor, so fügt man zu einer Probe soviel konzentrierte HCl hinzu, bis die Flüssigkeit 12% Salzsäure enthält und erhitzt in der angegebenen Dauer. Dies ist für den Nachweis der Fruktose die einzig richtige Form der Anwendung dieser Reaktion, welche Irrtümer ausschließt, und so ausgeführt liefert sie gleichzeitig eine schön nuancierte Färbung, wie schon Miura[1] bemerkt hatte, der aus diesem Grunde die Konzentration der Salzsäure im Verhältnisse 2:1 als zweckmäßig empfohlen hat.

Es muß ausdrücklich darauf hingewiesen werden, daß bei der Anwendung der Seliwanoff'schen Reaktion, besonders wo es sich um den Nachweis kleiner Mengen von Fruktose, wie bei Harnuntersuchungen, handelt, die Konzentrationsgrenze der Salzsäure von 12% keinesfalls überschritten werden darf. Alle anderen angegebenen Konzentrationsverhältnisse, insbesondere aber die vagen Vorschriften wie »konzentrierte Salzsäure« oder »mäßig verdünnte Salzsäure« können sehr leicht zu unrichtigen Resultaten führen, weil die Grenzen eines positiven und negativen Ausfalles der Reaktion nahe bei einander liegen.

2. Anwendung von Benzylphenylhydrazin.

In seiner Abhandlung über die Trennung von Aldosen und Ketosen mit sekundär substituierten Phenylhydrazinen kommt Neuberg[2] auf Grund seiner Arbeiten zu folgendem Schlusse: »Sekundäre asymetrische Hydrazine vom Typus $\begin{matrix} C_6H_5 \\ R \end{matrix}\!\!>\!\!\text{N.NH}_2$, besonders Methylphenylhydrazin, sind ein ausgezeichnetes Reagens auf Ketosen; denn nur Ketozucker geben mit Methylphenylhydrazin das Osazon, während die Aldosen und Aminozucker dazu nicht befähigt sind. Die beiden letzteren liefern damit ausschließlich farblose Hydrazone, die in allen Fällen leicht von dem intensiv gefärbten Osazon getrennt werden können. Vorweg sei noch bemerkt,

[1] Zeitschrift für Biologie, XXXII. 262 (1895).
[2] Berl. Ber., XXXV, 959 (1902).

daß die verschiedene Reaktionsfähigkeit von Aldosen und Ketosen gegenüber den asymmetrischen, sekundären Hydrazinen nicht durch sterische Hinderung bedingt ist, sondern sich auf Grund einer früheren Beobachtung von Emil Fischer ganz anders erklärt.« Emil Fischer[1] hat nämlich aus dem *d*-Glukoson mit Methylphenylhydrazin eine Verbindung von der Formel eines Methylphenylosazons ($C_{20}H_{26}N_4O_4$) dargestellt — dieses erwies sich später als identisch mit dem von Neuberg erhaltenen Methylphenylosazon des Fruchtzuckers — während aus dem Traubenzucker dieses Osazon direkt nicht darzustellen war. Da nun nach Emil Fischer die Osazonbildung ein Oxydationsprozeß ist, bei dem sich intermediär Oson bildet, so war man der Ansicht, daß nur die primäre Alkoholgruppe der Ketosen von den sekundär substituierten Hydrazinen unter Bildung von Oson oxydiert werden könne, nicht aber die sekundäre der Aldosen. Diese Behauptung trifft nach meinen bisherigen Erfahrungen wohl für das von E. Fischer verwendete Methylphenylhydrazin[2] zu, kann aber nicht als für alle sekundären Phenylhydrazine geltend angesehen werden; denn das asymmetrische Benzylphenylhydrazin gibt auch mit Traubenzucker ein Osazon, was Neuberg wohl übersehen hat. Nimmt man analog der von Neuberg für die Darstellung des Benzylphenylosazons aus *d*-Fruktose gegebenen Vorschrift, statt dieser Ketose absolut reinen Traubenzucker,[3] so bemerkt man, daß sich zuerst ein braunes Öl abscheidet, welches nach einigem Stehen kristallinisch wird. Dieser Körper, der sich stets vor Abscheidung des Hydrazons bildet, doch zu keiner weiteren Störung Anlaß

---

[1] Berl. Ber., *22*, 91.

[2] Während des Druckes dieser Arbeit ist mir auch die Darstellung des Methylphenylglukosazons aus Glukose und Methylphenylhydrazin gelungen, wodurch das hierüber Gesagte sinngemäße Einschränkung erfährt. Ich werde demnächst hierüber ausführlich berichten.

[3] Die Versuche wurden mit verschiedenen Präparaten von Traubenzucker angestellt, und zwar mit einem im Laboratorium dargestellten, auf seine Reinheit geprüften Traubenzucker, ferner mit einem von Merk bezogenen, durch Polarisation überprüften Präparate und außerdem mit einer ganz reinen, aus Harn gewonnenen Glukose.

gibt, da er sich durch seine leichte Löslichkeit im Äther von dem Hydrazon leicht trennen läßt, hat sich als eine Verunreinigung des käuflichen Benzylphenylhydrazins herausgestellt, über die nächstens Näheres berichtet wird. Bald nach Abscheidung dieses Körpers beginnt das weiße Hydrazon sich niederzuschlagen. Läßt man nun einige Tage stehen, so bildet sich, anfangs in geringer Menge, noch eine dritte Art von Kristallen, welche intensiv gelb gefärbt sind und in Form von seidenartigen, verfilzten Nädelchen auftreten. Diese Kristalle lagern sich über dem weißen Hydrazon und können von diesem zum größten Teile mit der Mutterlauge leicht abgegossen werden. Wird nun diese noch weitere 14 Tage bis 3 Wochen unter wiederholtem Umschütteln in geschlossenem Gefäße stehen gelassen, so nimmt der Niederschlag an Menge zu. Auf diese Weise wurde aus 1·8 *g* Traubenzucker 0·5 *g* dieser Substanz erhalten. Sowohl die äußeren Eigenschaften als auch der Schmelzpunkt (188° bis 190°) und die Stickstoffbestimmung haben erwiesen, daß es sich hier um das Osazon des Traubenzuckers handle. Der Schmelzpunkt dieses Präparates wurde durch Beimischung ungefähr der gleichen Menge nach Neuberg dargestellten »Benzylphenylfructosazons« nicht herabgedrückt.

Der Umstand, daß sich das schwerer lösliche Osazon erst später über dem Hydrazon abscheidet, ließ sofort vermuten, daß es sich erst aus dem noch in Lösung befindlichen Hydrazon und Benzylphenylhydrazin bilde. Diese Überlegung führte nun dazu, das Osazon aus dem Hydrazon des Traubenzuckers durch Einwirkung von überschüssigem Benzylphenylhydrazin darzustellen. Zu diesem Zwecke wurden 5 *g* Benzylphenylhydrazon des Traubenzuckers in heißem Alkohole gelöst, hierauf bis zur beginnenden Trübung mit Wasser versetzt, ferner 10 *cm*³ 50prozentiger Essigsäure und 15 *g* Benzylphenylhydrazin zugegeben, dann auf dem Wasserbade unter Rückflußkühlung einige Stunden erhitzt. Schließlich wurde in verkorktem Kölbchen stehen gelassen. Nach einigen Stunden hatte sich wieder das braune Öl, nämlich die oben erwähnte Verunreinigung des Benzylphenylhydrazins, welche zum Teile schon kristallinisch erstarrt war, ausgeschieden. Von diesem wurde

nun abfiltriert und das Filtrat in verschlossenem Gefäße stehen gelassen. Nach 3 Tagen waren bereits 1·2 *g* Osazon ausgeschieden, während sich im Filtrate desselben innerhalb 14 Tage noch ungefähr 1 *g* desselben gebildet hat. Das aus diesem Produkte resultierende Filtrat wurde mit Wasser verdünnt und zum Teile auf dem Wasserbade eingedampft, dann stehen gelassen. Nach einiger Zeit schieden sich über 2 *g* eines Gemisches von Hydrazon und Osazon aus.

In einer anderen Probe wurde reiner, in wenig Wasser gelöster Traubenzucker aus Harn, mit einem großen Überschusse von Benzylphenylhydrazin in alkoholischer Lösung nach Zusatz von verdünnter Essigsäure einige Stunden erhitzt. Nachdem zuerst die kristallisierende Verunreinigung entfernt worden war, fiel das Osazon, wenn auch in geringer Ausbeute, aus. Später schieden sich weitere Mengen eines Gemisches von Osazon und Hydrazon aus, die nach längerer Zeit zu einer beträchtlichen Quantität anwuchsen. Es wurde somit der Beweis erbracht, daß Benzylphenylhydrazin auch mit Traubenzucker ein Osazon liefert, wodurch die Ansicht Emil Fischer's gestützt wird, daß es sich hier um keine sterische Hinderung handelt, da ja diese beim Benzylphenylhydrazin, wegen der größeren Benzylgruppe, größer sein müßte, als beim Methylphenylhydrazin. Mit letzterem konnte aber bisher das Osazon des Traubenzuckers nicht erhalten werden.[1]

Eine allgemeine für alle sekundären Hydrazine geltende Regel, die Osazonbildung betreffend, besteht daher nicht, und es ist unter allen Umständen zum Nachweise von Fruchtzucker neben Glukose auf diesem Wege, Methylphenylhydrazin anzuwenden. Diesem gab schon Neuberg hinsichtlicn der Osazonbildung den Vorzug vor dem Benzylphenylhydrazin, ohne daß ihm bekannt war, daß letzteres befähigt ist, auch mit Traubenzucker Osazon zu bilden.

Von Interesse ist die Beobachtung, daß bei der Behandlung des Benzylphenylhydrazons des Traubenzuckers mit viel über-

[1] Siehe Fußnote auf Seite 6.

schüssigem, salzsauren Phenylhydrazin und Natriumacetat durch längeres Erhitzen auf dem Wasserbade in verdünnter alkoholischer Lösung nicht ein gemischtes Osazon, wie zu erwarten wäre, entsteht; sondern es bildet sich das Phenylosazon (Schmelzpunkt 205°) indem, die Benzylphenylhydrazin-Gruppe verdrängt wird.

0·1910 *g* Substanz lieferten bei $t = 11°$ und $b = 739$ *mm* 26·2 cm^3 feuchten Stickstoff.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{18}H_{22}O_4N_4$
N.....	15·91	15·6

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Guido Goldschmiedt, meinen wärmsten und aufrichtigsten Dank auszusprechen für die liebevolle Unterstützung, die er meiner Arbeit im vollsten Maße angedeihen ließ.

Nachtrag.

Während des Druckes vorstehender Abhandlung erschien die dritte Auflage von E. v. Lippmann's »Die Chemie der Zuckerarten«, deren Vorrede vom März 1904 datiert ist. In den »Nachträgen und Ergänzungen« auf Seite 1873 des Werkes findet sich nachstehende Notiz:

»Nach Votoček (Zeitschr. für Zuckerindustrie in Böhmen, Bd. 27, S. 708) sollen, entgegen bisherigen Erfahrungen, zwar nicht die Aldosen, wohl aber deren Phenylhydrazone mit sekundären aromatischen Hydrazinen Osazone ergeben. (?)«

Ich habe nun Einsicht in die genannte Zeitschrift genommen. Diese enthält einen »Bericht über die Tätigkeit der Versuchsstation in Prag«, erstattet in der ordentlichen Generalversammlung des »Vereines für Zuckerindustrie in Böhmen« am 27. Juni 1903, welcher an der von Lippmann zitierten Stelle nachstehendes zur Kenntnis bringt:

»Schließlich wurde die Einwirkung sekundärer aromatischer Hydrazine auf aldehydische Zuckerarten, respektive deren stickstoffhältige Abkömmlinge studiert und dabei die überraschende Tatsache gefunden, daß, obwohl die Aldosen selbst nicht reagieren, dies sofort geschieht, sobald vorher eine Phenylhydrazingruppe in das Molekül eingeführt wurde. Aus Zucker-Phenylhydrazonen erhält man durch Einwirkung von sekundären Hydrazinen, besonders Methylphenylhydrazin, leicht gemischte, primär-sekundäre Osazone. Selbstverständlich bilden sich bei Anwendung von primären Hydrazinen gemischte, diprimäre Osazone.«

In einer für die Ber. d. d. chem. Ges. bestimmten vorläufigen Notiz, deren Inhalt hier demnächst in extenso bekannt gegeben werden soll, habe ich als Resultat meiner fortgesetzten Beschäftigung mit dem Gegenstande mitgeteilt, daß das aus Fruktose und käuflichem (phenylhydrazinhältigem) Benzylphenylhydrazin von Neuberg erhaltene Osazon ein gemischtes Osazon von Phenylhydrazin und Benzylphenylhydrazin ist, daß ferner Fruktose mit reinem Benzylphenylhydrazin ebensowenig Osazonbildung erfährt als Glukose, daß man aber diese sofort beobachten kann, wenn man das Osazon nicht liefernde Reaktionsgemisch nachträglich mit Phenylhydrazin versetzt.

Es wird von großem Interesse sein, festzustellen, ob die von Votoček angekündigten gemischten Osazone identisch sind mit den von mir beobachteten.

Jedenfalls kann aber schon heute behauptet werden, daß das von v. Lippmann seiner Notiz beigefügte Fragezeichen, insoferne durch dasselbe ein Zweifel in die Richtigkeit der Votoček'schen Beobachtung zum Ausdruck gebracht werden sollte, ungerechtfertigt ist.

Prag, am 18. Juni 1894.

Quantitative Versuche über die Darstellung des α-Phenylchinolins

von

Dr. **Ernst Murmann** in Pilsen.

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. April 1904.)

Gelegentlich der Fortsetzung der Arbeit „Über einige Derivate des »α-Phenylchinolins«[1] machte ich nebenbei eine ganze Reihe von Versuchen, die immerhin schlechte Ausbeute an dem Ausgangsprodukt, dem α-Phenylchinolin, zu verbessern. Denn bisher betrug sie nur höchstens 20 % des verwendeten Zimtaldehydes, welcher der teuerste Bestandteil der Reaktionsmischung ist.

Die Darstellung der Base geschah, wie früher, im Ölbade mit eingesenktem Thermometer; in die reagierende Masse tauchte ebenfalls ein Thermometer, als Kühler genügte ein einfaches, etwa 40 *cm* langes Glasrohr, da die Ausbeute immer nur dann gut ist, wenn die Reaktion sehr langsam vor sich geht. Angewendet wurden zwischen 10 und 50 *g* Aldehyd, in den folgenden Tabellen aber ist zur leichteren Übersicht alles auf 33 *g* Aldehyd berechnet.

Die Mischung der einzelnen Bestandteile, nämlich Anilin, Zimtaldehyd, Säure und Oxydationsmittel, erfolgte, wo nichts

---

[1] Monatshefte für Chemie, 1892, 69.

anderes bemerkt ist, indem zuerst zu dem Anilin und Nitrobenzol die durch das in den meisten Fällen zugesetzte Wasser verdünnte Schwefelsäure von 66° B unter beständigem Umschwenken und Abkühlen zugesetzt wurde. Wenn die Masse zu erstarren begann, wurde mit einem Glasstabe umgerührt und so Brocken erzeugt, auf welche nach dem Erkalten der Zimtaldehyd gegossen wurde. Beim Mischen erwärmte sich die Masse wieder und kam nun in das Ölbad, das langsam erhitzt und durch einen Thermostaten auf konstanter Temperatur erhalten wurde.

Ich machte die Versuche außer mit Schwefelsäure auch mit Salzsäure, ohne oder mit zugesetztem Wasser, und verwendete als Oxydationsmittel außer Nitrobenzol auch Pikrinsäure und nach Knüppel[1] Arsensäure.

Da die Reindarstellung nach dem früheren Verfahren, die Base nach der Destillation aus der salzsauren Lösung durch Kochsalz auszufällen und so von der anhängenden Schmiere zu befreien, für eine öftere Wiederholung, namentlich für kleine Mengen zu zeitraubend und infolge des bedeutenden Verlustes für quantitative Zwecke weniger geeignet war, so schüttelte ich die salzsaure Lösung mit wenig Chloroform aus. Dieses entfernte den größten Teil der Schmiere als gelbbraunes, ziemlich dünnflüssiges Öl von charakteristischem Geruche. Darauf fällte ich die Base durch Natronlauge in Form einer wachsartigen teilweise kristallinischen Substanz aus. Hiebei entstand immer ein scharfer durchdringender Geruch. Die Fällung wurde mit Wasser gewaschen und auf eine Tonplatte aufgestrichen und verwandelte sich nach mehreren Tagen in ein Haufwerk von Nadeln, die gelblich bis bräunlich gefärbt waren, sich aber als ziemlich rein erwiesen. Aus allen Partien zusammen wurden zum Schlusse genau 90% des Rohproduktes als vollkommen reine Base durch Umkristallisieren aus heißem Alkohol gewonnen.

---

[1] Ber. d. Deutsch. chem. Ges., 1896, 703.

Nummer des Versuches	Art der Mischung	Zeit der Erhitzung in Stunden	Temperatur		Zimtaldehyd	Anilin	Nitrobenzol	Konzentrierte Schwefelsäure	Wasser	Ausbeute
			außen	innen						
	A. Versuche mit Schwefelsäure und Nitrobenzol.									
1	Der Zimtadehyd und das Anilin wurden kondensiert und im Exsikkator getrocknet, darauf mit dem Nitrobenzol und der konzentrierten Schwefelsäure vermischt.	—	—	—	33	23	15	40	—	2%
2	Anilin und Nitrobenzol wurden vermischt, die konzentrierte Schwefelsäure unter Abkühlen langsam dazugefügt, die Masse zerteilt und dem Aldehyd unter Umrühren zugesetzt.	2	180° zuletzt 200°	—	33	23	15	45	—	17%
3	Anilin und Nitrobenzol wurden vermischt, dann 25 *g* konzentrierte Schwefelsäure unter Abkühlen dazugefügt, die Masse zerteilt, dann 50 *g* Schwefelsäuredihydrat (aus 36 *g* konzentrierter Schwefelsäure und 14 *g* Wasser) zugesetzt und zuletzt der Aldehyd eingerührt.	2	180° bis 200°	140° bis 150°	33	23	15	61	14	29%
4	Anilin, Nitrobenzol und Wasser wurden vermischt, die Schwefelsäure dazugegeben und zuletzt der Aldehyd eingerührt.	1	160° bis 170°	140°	33	23	8	28	7	18%

Nummer des Versuches	Art der Mischung	Zeit der Erhitzung in Stunden	Temperatur		Zimtaldehyd	Anilin	Nitrobenzol	konzentrierte Schwefelsäure	Wasser	Ausbeute
			außen	innen						
5	Anilin, Schwefelsäure und Wasser wurden gemischt, erhitzt und in die so entstandene Masse die Mischung des Aldehyds und Nitrobenzols aus einem Tropftrichter einfließen gelassen.	2	190° bis 200°	165° bis 175°	33	23	10	33	2	17%
6	Wie Nr. 5, 20 Minuten eingeflossen.	2	170° bis 180°	145° bis 150°	33	23	15	40	5	25%
7	Anilin, Nitrobenzol und 25 *g* konzentrierte Schwefelsäure wurden unter Abkühlen vermischt, darauf 50 *g* Schwefelsäuremonohydrat (42 *g* konzentrierte Schwefelsäure und 8 *g* Wasser) dazugemischt und darauf der Aldehyd eingerührt.	1	— bis 180°	155°	33	23	15	67	8	9%
8	Anilin, Nitrobenzol und Wasser vermischt und die konzentrierte Schwefelsäure unter Abkühlen zugegeben, darauf unter Umrühren der Aldehyd zugesetzt.	2	160°	siedet bei 123°	33	23	15	62	30	18%
9	Wie Nr. 8.	—	160°	—	33	23	15	62	60	19%

10	Wie Nr. 8.	3	140° bis 150°	—	33	23	15	63	90	16%
11	Wie Nr. 8.	—	—	—	33	40	7	107	17	25%
12	Wie Nr. 8.	—	135° bis 140°	siedet bei 117°	33	46	15	124	120	14%
13	Anilin, Nitrobenzol und 50 *g* Schwefelsäure wurden vermischt, dann 100 *g* Schwefelsäuredihydrat (aus 73 *g* konzentrierter Schwefelsäure und 27 *g* Wasser) dazugegeben.	3	170° bis 190°	142° bis 146°	33	46	15	123	27	36%
14	Wie Nr. 8.	5	145° bis 150° zuletzt 155°	130° bis 137° zuletzt 139°	33	46	8	123	35	45%
15	Wie Nr. 8.	5	131° bis 137°	117° bis 127°	33	46	8	215	68	4·3%
16	Wie Nr. 8.	—	145° bis 153°	137° bis 155°	33	46	8	215	68	4·5%

Nummer des Versuches	Art der Mischung	Zeit der Erhitzung in Stunden	Temperatur		Zimtaldehyd	Anilin	Nitrobenzol	konzentrierte Schwefelsäure	Wasser	Ausbeute
			außen	innen						
17	Wie Nr. 8.	—	150° bis 160°	120° bis 129°	33	30	8	50	15	34%
18	Zimtaldehyd, Anilin und Nitrobenzol wurden vermischt und die Mischung von Säure und Wasser dazugegeben und gemischt.	5	145° bis 147°	135° bis 140°	33	30	8	51	9	27%
19	Wie Nr. 8.	5	145° bis 140°	135° bis 142°	33	93	9	120	12	53%
20	Wie Nr. 8.	4	145° bis 156°	135° bis 144°	33	93	12	105	6	37%
21	Wie Nr. 8.	3	145° bis 147°	135° bis 140°	33	93	9	120	15	47%
22	Das Sulfat wurde zerrieben bevor der Aldehyd dazugemischt wurde.	—	137° bis 147°	133° bis 140°	33	93	12	105	12	29%

Nummer des Versuches	Art der Mischung	Zeit der Erhitzung in Stunden	Temperatur außen	Temperatur innen	Zimtaldehyd	Anilin	As_2O_5	konzentrierte Schwefelsäure	Wasser	Ausbeute
23	Wie Nr. 8.	3	140° bis 143°	135° bis 150°	33	186	9	219	15	44%
24	Das Anilin wurde als gepulvertes Sulfat mit dem Gemisch der übrigen Schwefelsäure und des Wassers übergossen, dann Nitrobenzol und Zimtaldehyd dazugefügt.	5	125° bis 132°	125° bis 134°	33	93	9	120	12	32%
	B. **Versuche mit Schwefelsäure und Arsensäure.**									
25	Das Anilin wurde als Sulfat mit der gepulverten Arsensäure gemischt und die durch das Wasser verdünnte Schwefelsäure dazugegeben.	2	140° bis 145°	135° bis 138°	33	31	9·6	40	4	22%
26	Wie Nr. 25.	2	142° bis 150°	135° bis 142°	33	31	5	40	4	27%

Nummer des Versuches	Art der Mischung	Zeit der Erhitzung in Stunden	Temperatnr		Zimtaldehyd	Anilin	Pikrinsäure	konzentrierte Schwefelsäure	Wasser	Ausbeute
			außen	innen						
	***C.* Versuch mit Schwefelsäure und Pikrinsäure.**									
27	Anilin, Pikrinsäure und Wasser wurden vermischt und die verdünnte Säure dazugegeben.	3	140° bis 150°	140° bis 150°	33	93	6	120	12	25%

Nummer des Versuches	Art der Mischung	Temperatur		Zimtaldehyd	Anilin	Nitrobenzol	Salzsäure 36%	Wasser	Ausbeute
		außen	innen						
	***D.* Versuche mit Salzsäure und Nitrobenzol.**								
28	Anilin, Nitrobenzol und Wasser wurden zusammengemischt und dann die Salzsäure dazugegeben.	180°	115°	33	23	15	200	8	20%
29	Das Anilin wurde in das Chlorhydrat verwandelt, dazu das Nitrobenzol und 10 *g* konzentrierte Salzsäure gefügt, zuletzt erst der Zimtaldehyd beigemischt.	145° bis 147°	115°	33	23	8	10	—	24%
30	In die Mischung der Substanzen mit Salzsäure wurde während des Erhitzens ein Chlorwasserstoffstrom eingeleitet.	140° bis 155°	100° bis 105°	33	23	9	10	—	8%

Es gelang somit in keinem Falle, die Ausbeute über 53 % des Aldehydes gleich 34 % der nach der Formel $C_6H_5.CH:CH.CHO + C_6H_5NH_2$ berechneten Menge zu steigern. Berücksichtigt man außerdem, daß das gewogene Produkt im Durchschnitt 10 % Verunreinigungen enthielt, so ergibt sich nur 48 %, beziehungsweise 31 %. Man vergleiche überdies damit einige vorliegende Angaben über die Ausbeute bei andern Basen und Aldehyden, beziehungsweise Glyzerin. So führt Skraup[1] für die Darstellung des Chinolins zirka 60 % der theoretischen Ausbeute an, für Methylchinolin 45 bis 47 %, für α-Naphtochinolin 25 %. Rechnet man aber die Ausbeute auf den Aldehyd um, so erhält man unter Annahme der 60 % Ausbeute im ersten Falle 23 *g* Anilin und so von den verwendeten 120 *g* Glyzerin, beziehungsweise 73 *g* Acrolein nur 31 % der berechneten Ausbeute, also ebenfalls nicht mehr, als ich bei der Darstellung des α-Phenylchinolins gefunden habe.

Die Unmöglichkeit, auch nur annähernd die Hälfte der erwarteten Menge der neuen Base zu erhalten, legt die Annahme nahe, daß in diesem Falle ebenso, wie es auch bei anderen Chinolinsynthesen angenommen wird, immer zwei Molekel Aldehyd in Wirksamkeit treten, etwa so, daß im ersten Stadium in normaler Weise eine Aldolbildung eintritt und dann erst unter Wasserabspaltung und unter Bildung noch nicht bekannter Körper die Ringschließung vor sich geht. Dies erklärt ungezwungen den Verlust der Hälfte des Aldehydes, wie auch die α-Stellung der Phenylgruppe.

Die Untersuchung der Nebenprodukte bei der Darstellung des α-Phenylchinolins, besonders der substituierten α-Phenylchinoline, dürfte voraussichtlich darüber Aufschluß geben, da jede Aldehydgruppe durch den Phenylrest gekennzeichnet und gezählt ist, also nicht, wie bei der Verwendung von Glyzerin in wenig charakteristischen Verbindungen verloren gehen kann. Doch will ich mir diese Untersuchung nicht vorbehalten.

Die Resultate wurden aber auch nach andern Richtungen hin gesichtet und so folgendes gefunden:

---

[1] Skraup, Wiener akadem. Ber., 1883, 1089 und Monatshefte für Chemie 2, 140.

1. Die Ausbeute ist dann am besten, wenn die Temperatur der Reaktionsmasse bei 135° bis 145° liegt (siehe Versuche Nr. 14, 19, 21, 23).

2. Die Reaktion darf nur wenig bemerkbar sein, was dann der Fall ist, wenn die vorhandene Säure nicht zu stark ist. Daher ist Wasserzusatz bei der Anwendung von Schwefelsäure zur Erzielung einer besseren Ausbeute geboten. Nimmt man an, daß Anilin mit Schwefelsäure zu Sulfat verbunden ist, so bleibt (und muß bleiben, sonst verläuft die Reaktion in andrer Richtung) eine größere Menge frei, welche, wenn die Ausbeute gut ist, zum vorhandenen, beziehungsweise, wie in nachfolgender Tabelle angenommen ist, zum vorhandenen + maximal gebildeten Wasser in einem gewissen Verhältnis steht, wie folgende Tabelle zeigt.

Nummer des Versuches	Verhältnis des Wassers zur freien Schwefelsäure	Ausbeute in Prozenten
1	$\frac{4 \cdot 5}{16} = 0 \cdot 28$	2
2	$\frac{9}{21} = 0 \cdot 43$	17
3	$\frac{23}{37} = 0 \cdot 62$	29
4	$\frac{13}{4} = 3 \cdot 2$	18
5	$\frac{9}{9} = 1 \cdot 0$	17
6	$\frac{14}{16} = 0 \cdot 87$	25
7	$\frac{17}{43} = 0 \cdot 39$	9
8	$\frac{39}{38} = 1 \cdot 0$	18
9	$\frac{69}{38} = 1 \cdot 8$	19
10	$\frac{99}{39} = 2 \cdot 5$	16

Ordnet man diese Daten nach dem Werte des Verhältnisses des Wassers zur freien Schwefelsäure in aufsteigender Reihe und stellt sie zusammen mit den entsprechenden Zahlen der Ausbeute, so ergibt sich folgende Tabelle:

Wasser : freie Schwefelsäure	0·28,	0·39,	0·43,	0·62,	0·87,
Ausbeute	2,	9,	17,	29,	25,

1·0,	1·0,	1·8,	2·5,	3·2.
17,	18,	19,	16,	18.

Daraus erhellt ohneweiters die Abhängigkeit der Ausbeute von dem Verhältnis des Wassers zur freien Säure und es ergibt sich ein Maximum bei den Werten von 0·6 bis 0·9.

3. Ob als Oxydationsmittel Nitrobenzol, Arsensäure oder Pikrinsäure verwendet wird, beeinflußt unter sonst gleichen Umständen nicht merklich das Resultat. Auch kann ohne Schaden bloß die Hälfte der nach der bisherigen Rechnung nötigen Menge verwendet werden.

4. Die Vermehrung des Anilinsulfates vermehrt auch, wie erwartet, die Ausbeute unter sonst gleichen Umständen. Auch hier ist das Verhältnis von Säure zu Wasser zu beachten.

5 Ein großer Überschuß von Säure, auch verdünnter, ist schädlich (siehe Versuche Nr. 15 und 16).

Es wird sich somit empfehlen, in Zukunft bei der Darstellung neuer Basen durch die Skraup'sche Reaktion von vornherein ein gewisses Verhältnis des Wassers zur freien Säure einzuhalten, das etwa dem Werte 0·6 bis 0·9 entspricht, bei billigen Ausgangsbasen diese in verhältnismäßig größerer Menge zu verwenden und genau die Temperatur der Reaktionsmasse zu regulieren (bei 135 bis 145° C. zu erhalten).

Über die Hydrolyse des Caseïns durch Salzsäure

von

Zd. H. Skraup,

w. M. k. Akad.

Aus dem chemischen Institut der Universität Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 28. April 1904.)

Durch hydrolytische Zerlegung des Caseïns sind schon in früherer Zeit zahlreiche Spaltungsprodukte gewonnen worden, welche in neuester Zeit durch Emil Fischer noch vermehrt worden sind. Es war aber von vornherein wenig wahrscheinlich, daß eine vollständige Kenntnis der Spaltungsprodukte erreicht ist, denn bei allen Methoden, die bisher angewendet worden sind, erhält man mehr oder weniger undefinierte Nebenprodukte, die an Menge den in kristallisierte Form gebrachten Teil in der Regel übertreffen.

Die großen Schwierigkeiten, die allgemein auftreten, wenn die durch Spaltung der Eiweißstoffe entstehenden Stoffe definiert werden sollen, beruhen schließlich und endlich immer darauf, daß die Spaltungsprodukte chemisch und physikalisch viel größere Ähnlichkeit besitzen, als es sonst beim Abbau komplizierter Stoffe der Fall ist. Sie beeinflussen sich deshalb gegenseitig nicht bloß im freien Zustand, sondern auch in Form verschiedener Derivate in den Lösungsverhältnissen in ganz gewöhnlicher Weise, und nur dadurch, daß durch verschiedentige Methoden eine sukzessive Änderung der Mengenrhältnisse in den amorphen Mischungen eintritt, wird endlich ne leidliche Trennung in kristallisierter Form möglich.

Für eine weitere Auflösung der bisher unentwirrbaren Gewirre stand deshalb von vornherein sicher, daß eine einzige Methode nicht genügen werde und daß nur eine weitgehende Fraktionierung, die alle anwendbaren Wege benützt, weiter zum Ziel führen kann. Und ebenso selbstverständlich war, daß die bisher schon mit Erfolg angewendeten Trennungsverfahren als Basis weiterer Zerlegungsmethoden dienen müssen.

Es ist nun tatsächlich möglich gewesen, durch passende Kombinationen verhältnismäßig leicht Spaltungsprodukte aufzufinden, welche bisher aus dem Caseïn nicht erhalten worden sind, die auch bei der Hydrolyse von anderen Eiweißstoffen noch nicht nachgewiesen und auch als chemische Individuen bisher noch nicht beschrieben wurden. Sie sind durchwegs gesättigte Verbindungen der Fettsäurereihe, und zwar:

I. Diamidodicarbonsäuren.

1. Diamidoglutarsäure $C_5H_{12}O_4N_2$.

2. Diamidoadipinsäure $C_6H_{14}O_4N_2$. Die Diamidoglutarsäure dürfte in reinem Zustand isoliert worden sein. Bei der Diamidoadipinsäure war das nicht möglich, da sie an Menge weit mehr zurücktritt; doch ist ihre Anwesenheit mit großer Wahrscheinlichkeit sichergestellt.

II. Aminooxypolycarbonsäuren.

Auch diese sind ihrer Zusammensetzung nach gesättigte Fettsäureverbindungen. Ihre Alkoholnatur konnte bisher wegen Mangel an Material nicht direkt bewiesen werden, ist aber sehr wahrscheinlich, da, falls der den Carboxylen nicht zugehörige Sauerstoff nicht in Hydroxylform wäre, der Wasserstoffgehalt viel niedriger liegen müßte, als tatsächlich der Fall ist.

Von diesen Verbindungen ist eine sehr einfach zusammengesetzt, es ist die

3. Aminooxybernsteinsäure $C_4H_7O_5N$. Leider war ihre Menge so gering, daß es nicht einmal möglich war festzustellen, ob sie als aktive Verbindung auftritt.

4. $C_8H_{16}N_2O_6$. Diese Verbindung hat die Zusammensetzung einer Dioxydiaminokorksäure und soll vorläufig unter diesem Namen gehen, obzwar ihre Beziehung zur normalen Korksäure in keiner Weise nachgewiesen ist.

5. $C_9H_{16}N_2O_6$, eine dreibasische Säure, welche vermutlich eine Oxydiaminoverbindung ist und als dreibasische Säure keine normale Struktur haben kann. Da ihre Konstitution vorläufig ganz unbekannt ist, soll sie mit dem Trivialnamen »Caseansäure« bezeichnet werden.

6. und 7. $C_{12}H_{16}N_2O_5$, die in zwei Modifikationen auftritt, ist zweibasisch und der Zusammensetzung nach auch als dreiatomig anzunehmen; sie soll Caseïnsäure heißen. Dieser Name ist zwar schon von Proust[1] für die im Käse enthaltene Säure gebraucht worden. Da diese aber ein Gemenge ist, steht seiner Neuanwendung nichts im Wege. Die Säure bildet zwei Modifikationen, von denen die eine, in kleineren Mengen isolierbare, niedriger schmilzt (bei 228°) und, wenn auch schwach, so doch wahrnehmbar rechtsdrehend ist; die andre, in größeren Mengen vorkommende schmilzt höher, bei etwa 245° und ist inaktiv. Die aktive ist auch etwas deutlicher kristallisiert wie die inaktive, die Kupfersalze beider Säuren sind zum Verwechseln ähnlich. Da nach den bisherigen Erfahrungen wahrscheinlich ist, daß die inaktive durch Racemisierung der aktiven entstanden ist, sollen die beiden Abarten als rechts *(d)* und als racemische *(r)* Säure unterschieden sein.

Von den genannten neuen Spaltungsprodukten wurde die Aminooxybernsteinsäure, die Dioxyaminokorksäure und die Diaminoadipinsäure nur in sehr kleinen Mengen rein dargestellt. Diese gingen über die für die Analysen nötigen zum Teile kaum hinaus. Es braucht natürlich nicht hervorgehoben zu werden, daß die drei Säuren wohl in größeren als den gefaßten Quantitäten auftreten, die aber in amorph bleibende Mischungen übergegangen sind. Die Diaminoglutarsäure, die Caseansäure und die Caseïnsäure treten dagegen in gar nicht unbeträchtlichen Mengen auf. Von der ersteren, vielmehr von dem Gemisch dieser mit kleinen Mengen von Diaminoadipinsäure, wird

[1] Fehling's Handwörterbuch.

nahezu 1% vom Gewichte des Caseïns erhalten, ungefähr ebensoviel von der Caseansäure und vom Gemisch der aktiven und nicht aktiven Form der Caseïnsäure noch viel mehr.

Zieht man weiter in Betracht, daß diese Beobachtungen mit einem sehr reinen Caseïn (nach Hammarsten, bezogen von Merck) gemacht worden sind, dann ist zum mindesten für die drei in größeren Mengen auftretenden Säuren sicher, daß sie dem Caseïn und nicht einer dieses begleitenden Verunreinigung entstammen.

Es ist deshalb von Wichtigkeit, festzustellen, ob diese Verbindungen auch aus anderen Eiweißstoffen entstehen. Versuche mit Gelatine sind nahe dem Abschluß, Versuche mit Hühnereiweiß und mit Hornsubstanz im Gange.

Die bei dem Caseïn gemachten Beobachtungen haben nicht bloß das Interesse, daß die Spaltungsprodukte noch viel zahlreicher sind, als bisher anzunehmen war und die neuen Stoffe bisher überhaupt unbekannt gewesen sind, sondern auch noch das, daß die neu aufgefundenen durchwegs mehrbasische und, von der Oxyaminobernsteinsäure abgesehen, durchwegs Diaminoverbindungen sind. Von ihnen ist wiederum die Mehrzahl gleichzeitig Oxysäuren. Außerdem ist es von Belang, daß unter ihnen gerade die in größerer Menge aufgefundenen, die Casean- und die Caseïnsäure, sehr reich an Kohlenstoff sind, daß Caseïn also in dieser Hinsicht eine gewisse Ähnlichkeit mit den Fetten hat, in welchen die komplizierteren Fettsäuren ja überwiegen.

Dabei sei erinnert, daß Oxyaminosäuren aus Eiweißstoffen bisher nur selten erhalten wurden; meines Wissens sind nur die zwei Aminomilchsäuren, das Serin und Isoserin sowie die Oxypyrolidincarbonsäure beobachtet worden.

Experimenteller Teil.

Das Verfahren, durch welches die Isolierung der in der Einleitung schon genannten Verbindungen möglich war, verwendet zunächst die von Fischer in Anwendung gebrachte Estermethode. Die Abscheidung der Ester geschieht aber in ganz anderer Weise. Fischer zersetzt bekanntlich die esterifizierte Reaktionsmasse mit Alkalien und äthert die abgeschie-

denen freien Ester aus. Hiedurch werden in die nicht ätherlöslichen Teile massenhaft Alkalisalze gebracht, welche die ohnedies schon sehr mißlichen Kristallisationsverhältnisse noch mehr beeinträchtigen. Diese Schwierigkeit ist aber unschwer zu vermeiden, wenn man zur Abscheidung der Ester einen anderen Weg einschlägt. Wie ich nämlich gefunden habe, sind die Salzsäureverbindungen der Ester von Amidosäuren, wie die des Leucins, in Ätheralkohol selbst bei starkem Vorwalten des Äthers löslich, man kann deshalb aus der Reaktionsmasse die Ester unschwer abscheiden, wenn jene wiederholt mit wenig Alkohol vermischt und mit dem gleichen Volumen von Äther tüchtig geschüttelt wird.

Die abgehobenen Äther-Alkoholgemische abdestilliert, geben einen Rückstand, der infolge Entfernung des nicht veresterten Teils jetzt auch bequemer als nach der Vorschrift von Fischer auf die freien Ester verarbeitet werden kann. Das Estergemisch erwies sich fraktionell destilliert ganz ähnlich zusammengesetzt, wie es Fischer beschrieben hat.

Die von den Estern durch Äther möglichst befreite Lösung wurde nun mit Phosphorwolframsäure fraktionell ausgefällt und die Filtrate der Fällungen nach dem Konzentrieren so lange mit 50prozentiger Phosphorwolframsäure vermischt, so lange auch bei sehr großer Konzentration noch etwas ausfiel.

Die letzten Mutterlaugen, in welchen keine oder doch nur sehr geringe Fällungen entstanden, wurden nun in üblicher Weise von Phosphorwolframsäure befreit, durch entsprechendes Konzentrieren Tyrosin und Leucin abgetrennt und hierauf der in Lösung befindliche Baryt mit Schwefelsäure ausgefällt. Es wurde zum Sirup gedampft. die als Salzsäureverbindung auskristallisierte Glutaminsäure abgesaugt, die dicke Mutterlauge mit absolutem Alkohol vollständig ausgefällt, wobei ein Sirup sich abschied, der wieder beträchtliche Mengen von Glutamin- s ırechlorhydrat enthielt. Endlich wurde die nach dem Ab- c ;tillieren des alkoholischen Filtrats verbleibende Flüssigkeit, c als Sirup bis 15% des in Arbeit genommenen Caseïns be- t ɜt, kochend mit Kupfercarbonat und als dieses nicht mehr in l ;ung ging, mit gefälltem Kupferoxyd gesättigt. Das im Filter

zurückbleibende Gemisch von Kupferoxyd und Kupfercarbonat enthält nur sehr geringe Spuren von organischer Substanz.

In dem tief dunkelblauen Filtrat ist nun neben Kupferchlorid ein Gemisch verschiedener Kupfersalze enthalten, die im reinen Zustand in Wasser mehr weniger schwer löslich, sich gegenseitig in Lösung halten und vermutlich auch durch das Kupferchlorid, in Form von Doppelsalzen, wasserlöslich gemacht sind.

Sie sind durch fraktionelles Fällen mit Alkohol trennbar. Ohne in Details einzugehen, welche mit wechselnden Konzentrationen geändert werden müssen, sei bloß das Prinzip auseinandergesetzt. Sowohl die Casean- wie die Caseïnsäure geben als Kupfersalze mit Chlorkupfer Doppelverbindungen, die beide in Wasser sehr leicht löslich sind, sich aber durch die Löslichkeit in Alkohol verschiedener Konzentration unterscheiden.

Das Doppelsalz der Caseansäure löst sich in Alkohol von 50% sehr schwer. das der Caseïnsäure bleibt noch in Alkohol von 75% in Lösung, wird aber von 96prozentigem Alkohol nur mehr sehr schwierig gelöst; in Äther ist es praktisch unlöslich.

Versetzt man daher die ursprüngliche blaue Lösung mit dem gleichen Volumen Alkohol, so fällt die Caseansäure als Kupfersalz größtenteils aus, während die Caseïnsäure in Lösung bleibt.

Mit dem Kupfersalz der Caseansäure fallen aber auch die Kupfersalze bekannter Amidosäuren, wie das der Asparaginsäure aus. Sie hinterbleiben größtenteils ungelöst, wenn die Fällung mit Wasser übergossen wird, während das Doppelsalz der Caseansäure in Lösung geht. Wird diese wieder durch Alkohol niedergeschlagen und die Fällung wieder in Wasser aufgenommen, so bleibt wieder ein Teil ungelöst u. s. f. Die Fällung mit Alkohol wurde so lange fortgesetzt, bis der Niederschlag in Wasser bis auf eine geringe Trübung löslich ist; nach zweimaligem Fällen ist dies in der Regel der Fall. Die Filtrate der Fällungen wurden immer wieder eingedampft und nach entsprechender Konzentration mit Alkohol wieder ausgefällt. Die Fällungen des caseansauren Kupfers sind blau-

grüne Flocken, die luftbeständig sind, oder auch harte dunkelblaugrüne Massen.

Das Filtrat der allerersten Fällung, welche die gesamte Caseansäure enthielt, wurde zum dicken Sirup gedampft, dieser heiß mit absolutem Alkohol angerührt und dann mit überschüssigem Alkohol ausgefällt. Er fällt die Caseïnsäure als pulveriges Kupfersalz von schön laubgrüner Farbe, welches, noch mit Alkohol durchtränkt, an der Luft harzig zerfließt, nicht aber, wenn es im Exsikkator den anhaftenden Alkohol verloren hat.

Das alkoholische Filtrat gibt mit Äther eine grüne Fällung, von der ein Teil sich in Alkohol nicht wieder löst und vorwiegend caseïnsaures Kupfer ist; die in Alkohol schließlich in Lösung bleibende sowie die ätherlösliche Substanz sind der Menge nach untergeordnet.

Die Fällungen von caseïnsaurem Kupfer werden durch Wiederholung der beschriebenen Operationen nochmals gereinigt, wobei die Zwischenfraktionen beim Wiederauflösen in Wasser mitunter auch wieder wasserunlösliche Kupfersalze abscheiden.

Fällung durch Phosphorwolframsäure.

Die durch Ausschütteln mit Ätheralkohol von der Salzsäureverbindung der Ester der Amidosäuren befreite Lösung ist dunkelbraun gefärbt. Durch Zusatz von Sublimat läßt sich die färbende Verunreinigung ausfällen. Es ist dieses aber, wie sich später zeigte, ganz unnötig, da die Färbung auch durch Phosphorwolframsäure niedergeschlagen wird.

Man fällt heiß aus und fügt eine 50- bis 60prozentige Lösung so lange zu, bis in einer filtrierten Probe der bei neuerlichem Zusatz entstehende Niederschlag sich beim Kochen löst. Diese erste Fällung ist pulverig. Es wird filtriert, mit heißem Wasser nachgewaschen, fast völlig eingedampft und heiß eine höchst konzentrierte Lösung von Phosphorwolframsäure zugefügt, bis auf einen neuen Zusatz so gut wie keine Neufällung eintritt. Ein ganz genaues Ausfällen ist nicht zu erreichen, da es von Konzentrationsverhältnissen abhängt, ob

auf weiteren Zusatz ein weiterer Niederschlag oder das Auflösen der schon entstandenen Fällung erfolgt.

Die zweite Fällung ist manchmal anfänglich ölig, erstarrt aber beim Stehen über Nacht. Sie wird möglichst verrieben, scharf abgesaugt und mit Phosphorwolframsäurelösung nachgewaschen.

Während die ersten Fällungen mit Phosphorwolframsäure in Wasser auch in der Kochhitze äußerst schwer löslich sind und unter dem Mikroskop keine charakteristischen Formen zeigen, ist das zweit ausgefällte Phosphorwolframat in heißem Wasser zum weitaus größten Teil löslich und erkennt man unter dem Mikroskop Kristallwarzen oder Gruppen, die aus feinen Fäden bestehen. Die Kristallform ähnelt sehr jener, welche Siegfried von dem Phosphorwolframat des Kyrins angibt, welche Mitteilung mir erst im Laufe der Untersuchung bekannt wurde.

Bei systematischem Umkristallisieren des Phosphorwolframates veränderte sich die charakteristische Kristallform nicht; die aus den Mutterlaugen erhaltenen Anschüsse kristallisierten aber durchwegs ganz anders, und zwar in Form von gut ausgebildeten Blättern. Hiebei zeigte sich überdies, daß eine in Wasser viel schwerer lösliche, feinpulverige Verbindung beigemengt ist, die in alle Fraktionen übergeht und beim Wiederauflösen der einzelnen Kristallisationen in nicht zu wenig Wasser ungelöst bleibt. Dieses Pulver reichert sich in den schwerstlöslichen Fraktionen an und ist in den durch Wiedereindampfen der Mutterlaugen gewonnenen Kristallisationen schließlich nicht oder nur in Spuren wahrzunehmen. Eine völlige Abscheidung dieser erwies sich als aussichtslos und so wurden die sieben durch systematische Fraktionierung erhaltenen Kristallisationen sowie die schließlich entstandene, letzte, dicke, nicht mehr kristallisierende Mutterlauge einzeln in Ammoniak gelöst, in üblicher Weise mit Baryt zersetzt und dann mit Kohlendioxyd ausgefällt.

Die schließlich bis zum Sirup eingedampften Lösungen reagierten alle stark alkalisch, beim Ansäuern war aber Kohlensäureentwicklung kaum wahrzunehmen. Bei einigem Stehen zeigten sie ganz verschiedenes Verhalten.

Die aus der nicht kristallisierenden Mutterlauge des Phosphorwolframates erhaltene Lösung, die nicht viel weniger Substanz enthielt als alle anderen Fraktionen zusammengenommen, schied zunächst tyrosinähnliche Kristalle ab, sodann leucinähnliche, später eine halbamorphe Kristallisation, welche große Ähnlichkeit mit der racemischen Caseïnsäure besaß, die später beschrieben wird.

Die aus den sieben Kristallisationen des Phosphorwolframates erhaltenen Lösungen geben beim Stehen, zum Teil nach wenig Stunden, zum Teil erst nach Tagen, feinnadelige Kristallisationen, die schon dem Aussehen nach sich von Tyrosin und Leucin deutlich unterschieden und der Menge nach sehr ungleich waren.

Am reichlichsten entstanden die Anschüsse aus jenen Phosphorwolframaten, welche die mittelsten Fraktionen waren, und eine dieser kristallisierte sogar ganz vollständig. Eigentümlicherweise gab eine oder die andre Fraktion sehr wenig dieser Kristalle, während beide Nebenfraktionen sehr reichlich kristallisierten.

Durch Anrühren und Waschen mit Weingeist von 50% ließ sich die Mutterlauge entfernen und durch Lösen in heißem Wasser, Eindampfen bis zur beginnenden Kristallabscheidung und Zufügen des gleichen Volumens heißen Alkohols die Substanz auch leicht umkristallisieren.

Die aus verschiedenen Fraktionen des Phosphorwolframates erhaltenen Kristalle zeigten übereinstimmend den Schmelzpunkt 246°.

0·1472 *g*, bei 110° getrocknet, gaben 0·2146 *g* CO_2 und 0·0941 *g* H_2O.
0·1545 *g*, bei 110° getrocknet, gaben 22 cm^3 N bei 17° und 733·5 *mm*.

Die gefundenen Zahlen liegen zwischen jenen, die sich für Diaminoglutarsäure und für Diaminoadipinsäure berechnen.

In 100 Teilen:

	Berechnet für		Gefunden
	$C_5H_{10}O_4N_2$	$C_6H_{12}O_4N_2$	
C	37·0	40·8	39·76
H	6·1	6·8	7·15
N	17·2	15·9	16·16

Ganz analog ist die Zusammensetzung des Kupfersalzes. Dieses ist in Wasser ziemlich leicht löslich und kristallisiert erst nach starkem Einengen in feucht dunkelblauen, beim Trocknen lichtviolett werdenden Nadeln, die unter dem Mikroskop sich als Aggregate großer Platten erweisen. Die wässerige Lösung scheidet auf Zusatz von Alkohol violette flimmernde Kriställchen ab. Das Salz enthält kein Kristallwasser.

0·2255 *g*, bei 110° getrocknet, gaben 0·2368 *g* CO_2, 0·0921 *g* H_2O und 0·0753 *g* CuO.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_5H_{10}O_4N_2Cu$	Berechnet für $C_6H_{10}O_4N_2Cu$	Gefunden
C	27·7	30·3	28·64
H	3·5	4·1	4·56
Cu	28·4	26·7	26·68

Bei systematischem Umkristallisieren des Säuregemisches rückte der Schmelzpunkt der schwerer löslichen Anteile hinauf, der der leichter löslichen hinunter. Der Schmelzpunkt der ersteren wurde schließlich bei 278°, der der zweiten bei 238° gefunden.

Nebenbei bemerkt war der Schmelzpunkt der Säure, die aus der schwerstlöslichen Fraktion des Phosphorwolframates erhalten worden war, sofort bei 275°.

Die niedriger schmelzende Fraktion gab die für die Diaminoglutarsäure sich berechnenden Zahlen.

0·1715 *g*, bei 100° getrocknet, gaben 0·2286 *g* CO_2 und 0·1051 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_5H_{15}O_4N_2$	Gefunden
C	37·0	36·31
H	6·1	6·69

In konzentrierter Salzsäure gelöst, schied sich beim Eindunsten die Salzsäureverbindung in strahlig angeordneten Büscheln von Kristallnadeln ab. Das Golddoppelsalz kristallisiert in langen, verzweigten und gebogenen Nadeln. Das Chloroplatinat kristallisiert schwieriger in ähnlichen Gebilden.

Die höher schmelzende Fraktion nähert sich in der Zusammensetzung der Diaminoadipinsäure.

0·1319 *g*, bei 110° getrocknet, gaben 0·1931 *g* CO_2 und 0·0824 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
C	40·87	39·93
H	6·86	6·98

Beide Säuren, die Diaminoglutarsäure und die Diaminoadipinsäure geben mit α Naphtol und konzentrierter Schwefelsäure eine leichte Gelbfärbung. Dasselbe gilt auch von der Casean- und der Caseïnsäure.

Alkoholunlöslicher Teil.

Wie schon früher beschrieben wurde, kristallisieren aus der durch Phosphorwolframsäure ausgefällten Flüssigkeit nach Entfernung des Überschusses von Phosphorwolframsäure zunächst Tyrosin und Leucin aus. Die Mutterlauge gibt, wenn das Baryum durch Schwefelsäure genau ausgefällt wird, sodann nach starkem Konzentrieren die Salzsäureverbindung der Glutaminsäure und die Mutterlauge dieser Konzentration endlich beim Vermischen mit absolutem Alkohol eine halb kristallinische, halb amorphe Fällung.

Wird letztere mit konzentrierter Salzsäure übergossen, so geht ein Teil in Lösung, während neue Mengen von salzsaurer Glutaminsäure ungelöst bleiben.

Die von letzterer abgesaugte Flüssigkeit dunstet sirupös ein und hatte auch nach vielwöchentlichem Stehen nur höchst geringe Spuren von Kristallanschüssen gezeigt.

Durch Lösen in Wasser und genaues Ausfällen mit Silberoxyd wurde sie entchlort. Das Filtrat vom Chlorsilber, zum mäßig dicken Sirup gedampft und mit Alkohol vermischt, schied eine gelatinöse Masse ab, die gleichfalls keine Neigung zur Kristallisation besaß.

Sie wurde in Wasser heiß gelöst, kochend mit überhüssigem (etwa dem gleichen Volumen) Alkohol gefällt und r Niederschlag zu wiederholtenmalen demselben Verfahren nterworfen. Als sodann die wieder in Wasser gelöste Masse

in der Hitze vorsichtig mit Alkohol ausgefällt wurde, schied sich eine Kristallisation ab, die in der Kälte sich noch vermehrte.

Die Aufarbeitung der verschiedenen Mutterlaugen nach derselben Methode gab nur mehr sehr geringe Mengen der kristallisierten Substanz.

Durch wiederholtes Umkristallisieren aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle erhielt man hübsche weiße Platten, die in der Regel so verwachsen sind, daß sie den Eindruck von Nadeln machen. In heißem Wasser sind sie recht leicht, in kaltem schwierig, in Alkohol fast nicht löslich; sie schmelzen unter vorhergehender Zersetzung unscharf bei 305 bis 320°.

Da nur geringe Mengen zur Verfügung standen, wurde zunächst das Kupfersalz dargestellt. Die mit gefälltem Kupferoxyd in der Hitze gesättigte Lösung scheidet, mäßig eingedampft, beim Erkalten lange, schön blaue Fäden ab, die ein Aggregat mikroskopischer nadeliger Prismen sind. In der Mutterlauge bleibt nur sehr geringe Menge der Substanz.

Das Kupfersalz enthält Kristallwasser, das bei 110° entweicht.

0·1602 *g* Trockensubstanz gaben 0·1331 *g* CO_2, 0·0408 *g* H_2O und 0·0602 *g* CuO.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_4H_6O_4N_2Cu$	Gefunden
C	23·10	22·66
H	2·87	2·84
Cu	30·46	30·02

0·2113 *g* verloren bei 110° 0·0511 *g*.

In 100 Teilen:

	Berechnet für		Gefunden
	4 Moleküle H_2O	$3^1/_2$ Moleküle H_2O	
H_2O	25·5	23·1	24·17

Da die Zahlen der Analyse des Kupfersalzes unentschieden lassen, ob eine Diamidobernsteinsäure oder eine Oxyamido-

bernsteinsäure vorliegt, war die Stickstoffbestimmung in der freien Säure wichtiger als die Elementaranalyse. Die Substanzmenge reichte nur zu einer der zwei Analysen hin.

0·0865 *g*, bei 110° getrocknet, gaben 8·0 *cm*³ N bei $t = 18°$ und $B = 726$ *mm*.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_4H_7O_5N$	Berechnet für $C_4H_8O_4N_2$	Gefunden
N	9·39	18·9	10·36

Es liegt demnach bestimmt die Oxyamidobernsteinsäure vor, die bisher überhaupt noch nicht beschrieben worden ist. Versuche, diese synthetisch darzustellen, sind im Gange.[1]

Wasserunlösliches Kupfersalz.

Wie schon früher mitgeteilt wurde, gibt das alkoholische Filtrat der Fällung, welche die Oxyaminobernsteinsäure enthält, nach Entfernung des Alkohols und Sättigen mit Kupfercarbonat eine dunkelblaue Lösung, aus der durch fraktionelles Fällen mit Alkohol die Kupfersalze der Caseansäure und der Caseïnsäure erhalten werden, die als Doppelverbindungen mit Kupferchlorid wasserlöslich sind. Dabei werden aber auch in Wasser unlösliche Kupfersalze erhalten, deren Färbung von graugrün bis blau wechseln kann.

Mit Schwefelwasserstoff zersetzt geben sie eine Lösung, deren Rückstand nahezu vollständig kristallisiert. Nach wiederholtem Umkristallisieren aus heißem Wasser mit Tierkohle wurden schöne, ganz ungefärbte, nadelige Aggregate erhalten, die unter dem Mikroskop sich in Blättchen auflösten. Die Säure ist in kaltem Wasser sehr schwer, in heißem recht leicht, in Alkohol nicht löslich. Sie liefert ein in kaltem Wasser sehr schwer lösliches Kupfersalz von dunkel himmelblauer Farbe, das aus meist verbogenen, kurzen Prismen besteht, die zu Bündeln, aber auch strahlig verwachsen sind.

Die vorliegende Verbindung dürfte im wesentlichen Asparaginsäure sein.

[1] Herr Erlenmeyer jun. ersucht mich, mitzuteilen, daß er vor Jahresfrist die Oxyaminobernsteinsäure schon synthetisch dargestellt, aus äußeren Gründen hierüber aber nichts veröffentlicht hat.

0·1506 *g* bei 105° getrockneter Säure gaben 0·2025 *g* CO_2 und 0·0724 *g* H_2O.
0·1355 *g* bei 105° getrockneter Säure gaben 12·3 cm^3 N bei 17° und 735·5 *mm*.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
C	36·1	36·64
H	5·2	5·33
N	10·5	10·33

0·3505 *g* Cu-Salz verloren, bei 130° getrocknet, 0·0875 *g* und gaben verbrannt 0·2263 *g* CO_2, 0·0710 *g* H_2O und 0·1108 *g* CuO.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_4H_5NO_4Cu+3^1/_2H_2O$	Gefunden
C	24·71	23·46
H	2·59	3·01
Cu	32·74	33·06
H_2O	25·23	24·90

Nach Ritthausen[1] enthält asparaginsaures Kupfer $4^1/_2$ Moleküle Wasser. Vielleicht ist der von mir beobachtete geringere Gehalt an Kristallwasser darauf zurückzuführen, daß dem Salze geringe Mengen von Verunreinigungen anhaften, auf welche auch die Differenz zwischen den gefundenen und den berechneten Zahlen deutet.

Blaugrünes Kupfersalz. Caseansäure.

Das aus Alkohol zuerst ausgefällte blaugrüne Kupfersalz wurde mit Schwefelwasserstoff zerlegt, durch Silberoxyd von Salzsäure befreit und zum Sirup gedampft.

Das Ausfällen von Salzsäure durch Silberoxyd erkennt man dem Endpunkte nach sehr leicht daran, daß, wenn das Oxyd im Überschuß zugefügt ist, beim Schütteln eine Emulsion entsteht, die sich nicht oder langsam und dann als feines Pulver absetzt, während, so lange noch Salzsäure in Lösung ist, die käsigen Flocken groß sind und sich rasch absetzen. Beim Zufügen von verdünnter Salzsäure unter kräftigem Schütteln zeigen sich die käsigen Flocken des Chlorsilbers dann wieder, wenn vollständige Fällung des Silbers eingetreten und eine zu

[1] Journal für prakt. Chemie, *107*, 222.

vernachlässigende Spur Salzsäure in Lösung gegangen ist. Man erspart sich derart nicht nur das Ausfällen von gelöstem Silber mit Schwefelwasserstoff, wobei das Schwefelsilber leicht kolloidal in Lösung geht, sondern man ist auch bei Amidosäuren, deren Silbersalze oft in Wasser unlöslich sind, vor Verlusten sicher.

Der Sirup, der durch Eindampfen der Filtrate von Chlorsilber erhalten wurde, ist, wenn zu starkes Eindampfen vermieden wurde, in der Regel nach wenig Stunden kristallinisch erstarrt. Der dicke Kristallbrei wird mit verdünntem Alkohol angerührt, auf einem Siebtrichter mit sehr großem Sieb auf Leinwand abgesaugt und mit immer stärkerem Alkohol von der Mutterlauge befreit.

Hier wie in allen ähnlichen Fällen ist 50prozentiger Alkohol als Verdünnungsmittel und Mischflüssigkeit anwendbar. Sollten trotzdem gelatinöse Fällungen entstehen, sind diese durch Zusatz von wenig Tropfen Wasser leicht wieder in Lösung zu bringen.

Die Mutterlaugen scheiden eingedampft nach längerem Stehen noch eine zweite geringere Kristallisation ab. Die dann resultierenden amorphen Mutterlaugen wurden durch Kochen mit gefälltem Kupferoxyd in die Kupfersalze verwandelt und deren mäßig konzentrierte Lösung mit Alkohol fraktionell gefällt. Die amorphen blaugrünen Fällungen schieden entweder direkt beim Lösen in Wasser oder doch nachdem sie einigemal wieder in Wasser gelöst und wieder mit Alkohol ausgefällt worden waren, in Wasser unlösliche, grüne Kupfersalze ab, die, mit Schwefelwasserstoff versetzt, nach dem Eindampfen einen Sirup gaben, der kristallisierte. Die Menge der Kristalle ist aber so gering, daß sie das umständliche Reinigungsverfahren eigentlich nicht lohnen.

Das Umkristallisieren der ersten Rohkristallisation erfolgt am zweckmäßigsten derart, daß man in Wasser löst, kochend mit Tierkohle entfärbt, hierauf bis zur Abscheidung von Kristallkrusten dampft und dann etwa das gleiche Volumen heißen Weingeist zufügt.

Man erhält nach dem Erkalten mikroskopische Kristalle, die meist die Form unregelmäßiger, an den Ecken abgestumpfter Tetraeder oder stark abgestumpfter Keile haben.

Die wiederholt derart umkristallisierte Säure läßt sich schließlich aus Wasser allein umkristallisieren, in welchem sie in der Hitze erheblich leichter löslich ist als in der Kälte. Bei Zimmertemperatur braucht die Säure ungefähr 25 Teile Wasser zur Lösung; sie ist schwierig in 50prozentigem Weingeist, so gut wie nicht in absolutem Alkohol löslich.

Im Kapillarrohr erhitzt, tritt unter vorhergehendem schwachen Sintern bei 190 bis 191° unter gleichzeitiger Gasentwicklung Schmelzen zu einer farblosen Flüssigkeit ein; beim Trocknen kein merklicher Gewichtsverlust.

Die Lösung in Natronlauge wird von verdünnter Kupfervitriollösung nicht stärker blau gefärbt als die Natronlauge allein.

Die Substanzen 1 und 2 beziehlich 3 und 4 entstammen verschiedenen Darstellungen. 4 ist durch Umkristallisieren von 3 erhalten worden, wobei der Schmelzpunkt sich nicht änderte.

1. 0·2047 *g* bei 60° im Vakuum getrocknet $CO_2 = 0·3039\,g$, $H_2O = 0·1122\,g$.
2. 0·1794 *g* bei 60° im Vakuum getrocknet $N = 16·5\ cm^3$, $t = 23°$, $B = 737\ mm$.
3. 0·1827 *g* bei 107° getrocknet $CO_2 = 0·2669\,g$, $H_2O = 0·0917\,g$.
4. 0·1324 *g* bei 107° getrocknet $CO_2 = 0·1951\,g$, $H_2O = 0·0646\,g$.

In 100 Teilen:

	1	2	3	4
C	40·48	—	39·84	40·19
H	6·06	—	5·48	5·45
N	—	10·26	—	—

Die mit gefälltem Kupferoxyd gekochte Lösung der Säure gibt ein dunkelblaues Filtrat, das bis auf einen kleinen Rest eingedampft werden kann, ohne zu kristallisieren. Die allmählich anschießenden blaugrünen Kristallwarzen sind aber, einmal gebildet, in Wasser dann so gut wie unlöslich.

0·2654 *g*, lufttrocken, verlieren bei 108° $H_2O = 0·0286\,g$ und geben verbrannt 0·2553 *g* CO_2, 0·0695 *g* H_2O und 0·0787 *g* Cu.

In 100 Teilen:

	Gefunden in der Trockensubstanz
C	29·17
H	3·28
Cu	26·55
H_2O	10·77

Aus den Analysen berechnet sich für die Säure, die Caseansäure benannt wird, die Zusammensetzung $C_9H_{16}N_2O_7$ und für ihr Kupfersalz $C_9H_{13}N_2O_7cu_3+3H_2O$. Die wasserstoffärmere Formel $C_9H_{14}N_2O_7$ stimmt im Wasserstoffgehalt sogar noch besser, weicht aber im Kohlenstoffgehalt mehr als zulässig ab.

	$C_9H_{16}N_2O_7$	$C_9H_{14}N_2O_7$		$C_9H_{13}N_2O_7cu_3$	$C_9H_{11}N_2O_7cu_3$
C	40·87	41·19	C	29·95	30·12
H	6·16	5·38	H	3·63	3·09
N	10·53	10·54	Cu	26·46	26·65

Die Säure ist daher sehr wahrscheinlich eine gesättigte, dreibasische, vieratomige Diamidosäure, eine Nonan-ol-diaminotrisäure.

Als dreibasische Säure kann sie natürlich keine normale Verbindung sein, sie schließt sich in dieser Beziehung an das Leucin an.

Die Caseansäure liefert eine sehr charakteristische Salzsäureverbindung, die in konzentrierter Salzsäure sehr schwer löslich ist und beim Verdunsten der Lösung in Wasser in wasserklaren, quadratförmigen Tafeln oder rechteckigen Platten anschießt. Bei einem Versuch mit etwa zwei Zentigramm schossen Vierecke von mehreren Millimetern Kantenlänge aus.

Das Chloroplatinat bildet ziemlich große Büschel unregelmäßiger Prismen und ist in Wasser sehr leicht löslich. Das Aurat bildet leicht lösliche, strahlig angeordnete Prismen.

Säure aus gelbgrünem Kupfersalz; Caseïnsäure.

Das gelbgrüne Kupfersalz unterscheidet sich von dem blaugrünen durch die viel größere Löslichkeit in Alkohol. Es löst sich in beträchtlicher Menge sogar in ungefähr 75prozentigem Weingeist auf, während das blaugrüne auch in 50prozentigem so gut wie nicht löslich ist.

Das gelbgrüne Kupfersalz wurde so wie das blaugrüne mit Schwefelwasserstoff zerlegt, mit Silberoxyd von Chlor befreit und sodann zu mäßig dickem Sirup gedampft, der nach rzer Zeit kristallisierte. Beim Absaugen und Waschen der istallisationen sind dieselben Kunstgriffe anzuwenden wie den Kristallisationen mit dem blaugrünen Salz.

Hier erhält man aber durch Eindampfen der Mutterlaugen ıe viel größere Zahl von Kristallisationen, die sich im Ansehen

und im Schmelzpunkt unterscheiden. Zum Schluß kristallisierte die dicke Mutterlauge nicht mehr. Durch wiederholtes Lösen in Wasser und Fällen in Alkohol wurde sie systematisch fraktioniert.

Die dabei erhaltenen, in Alkohol schwerlöslichen Anteile, in Wasser gelöst, schieden allmählich Kristalle ab, die, durch wiederholtes Umkristallisieren aus Wasser gereinigt, in Kristallform, Löslichkeit und Schmelzpunkt sich identisch mit der Säure aus dem blaugrünen Kupfersalz der Caseansäure vom Schmelzpunkt 190° erwiesen.

Die in Alkohol leichter löslichen Anteile geben neue Kristallisationen, die mit den früher erhaltenen identisch sind.

Als endlich die sirupösen Mutterlaugen der alkoholschwer- und alkoholleichtlöslichen Fraktionen, jede für sich, kochend mit Kupferoxyd gesättigt, zum dicken Sirup gedampft, und dieser vorsichtig mit wenig Alkohol angerührt wurde, schieden sich Cu-Salze ab, die in Wasser sehr schwer löslich waren und mit Schwefelwasserstoff zersetzt, gut kristallisierende Säuren gaben, die mit den vorher schon direkt umkristallisierten identisch waren.

Aber auch von den Kupfersalzen blieb die Hauptlauge amorph. Allerdings schieden sich aus den dicken dunkelblauen Lösungen mitunter und manchmal sogar recht reichlich Kristallisationen ab, es fand sich aber kein praktikabler Weg, sie von der zähen Mutterlauge zu trennen.

Die Ausbeute an kristallisierenden Substanzen bei Aufarbeitung der ursprünglichen Mutterlaugen durch die Kupfersalze ist so gering, daß sie die mühevolle Arbeit nicht lohnt.

Die ursprünglichen Kristallisationen aus der von Salzsäure befreiten Lösung wurden durch wiederholtes Umkristallisieren in Fraktionen gewonnen, die sich in Ansehen und Schmelzpunkt unterscheiden.

Beim Umkristallisieren macht sich der Umstand bemerkbar, daß, insbesondere solange die Säuren noch verunreinigt sind, der Unterschied der Löslichkeit in Wasser in der Hitze und bei gewöhnlicher Temperatur sehr gering ist. Deshalb wurde auch hier derart verfahren, daß die wässerige Lösung bis zum Auftreten einer Kristallhaut eingedampft und sodann mit dem

gleichen Volumen Alkohol vermischt wurde. Beim Absaugen wurde die Mutterlauge durch Decken mit 50prozentigem Weingeist entfernt; stärkerer Weingeist kann leicht amorphe Fällungen hervorrufen, welche sich an den Kristallen niederschlagen.

Das Umkristallisieren wird auch dadurch erschwert, daß die Lösungen anfänglich durch eine Suspension getrübt sind, die hartnäckig durch die Filter geht. Man schlägt sie am einfachsten durch Digerieren mit Tierkohle nieder.

Die ersten zwei Hauptkristallisationen schmolzen bei 228° und veränderten beim Umkristallisieren den Schmelzpunkt nicht. Sie zeigten sich schon dem unbewaffneten Auge deutlich kristallisiert und lösten sich unter dem Mikroskop in sehr kleine Prismen auf, die meist zu klobenartigen Aggregaten verwachsen sind.

Die Säure ist optisch aktiv, ihr Drehungsvermögen allerdings sehr gering.

0·7874 *g* wurden mit 16·5683 *g* H_2O in Lösung gebracht. $d \cdot \frac{20}{4} = 1 \cdot 0091$, $t = 20$, bei 10 *cm* Länge der Schicht war $\alpha = +0 \cdot 06$.

Daraus berechnet sich $(\alpha)_D = +0 \cdot 13°$. Da aber Amidosäuren in wässeriger Lösung äußerst wenig drehen, kann wohl angenommen werden, daß die rechtsdrehende Form der Caseïnsäure vorliegt. Dieses um so mehr, als, wie später gezeigt wird, eine isomere Säure sich als optisch inaktiv zeigte. Es sei noch bemerkt, daß die Beobachtungen mit einem Apparat von Lippich ausgeführt wurden, der Minuten genau anzeigt.

Die analysierte Substanz ist so gut wie aschefrei.

1. 0·2047 *g* gaben 0·3857 *g* CO_2 und 0·1537 *g* H_2O.
2. 0·1829 *g* gaben 16·1 cm^3 Stickstoff bei $t = 24 \cdot 5°$ und $B = 735$ *mm*.
3. 0·1199 *g* gaben 0·2284 *g* CO_2 und 0·0849 *g* H_2O.
4. 0·2716 *g* gaben 0·5151 *g* CO_2 und 0·2111 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Berechnet für		Gefunden			
	$C_{12}H_{21}N_2O_5$	$C_{12}H_{22}N_2O_5$	1	2	3	4
C	52·12	52·51	51·39	—	51·95	51·72
H	8·75	8·08	8·39	—	7·91	8·63
N	10·17	10·26	—	10·00	—	—

Die verdünnte wässerige Lösung der Säure, kochend mit gefälltem Kupferoxyd gesättigt, gibt ein dunkelblaues Filtrat, aus welchem sich beim Eindampfen Kristalle abscheiden, die feucht lavendelblau sind, beim Liegen an der Luft aber bald sehr lichtviolett werden. Unter dem Mikroskop erkennt man unregelmäßige Blätter, die zu Rosetten vereinigt sind.

Das lufttrockene Salz verliert bei 110° nicht mehr an Gewicht.

0·1575 *g* gaben 0·2511 *g* CO_2, 0·0798 *g* H_2O und 0·0352 *g* CuO.
0·2408 *g* gaben 0·3757 *g* CO_2, 0·1342 *g* H_2O und 0·0535 *g* CuO.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{12}H_{22}N_2O_5Cu$	Gefunden	
C	42·61	43·49	42·55
H	6·51	5·66	6·23
Cu	18·86	17·86	17·75[1]

Wird die Caseïnsäure mit konzentrierter Salzsäure übergossen, verändert sie die Form, löst sich aber nicht auf, sondern erst nach Zusatz von Wasser. Beim Verdunsten bleibt die Salzsäureverbindung in vereinzelten Kristallgruppen zurück, die ein Haufwerk von unregelmäßigen, miteinander verwachsenen Tafeln sind.

Wird die Salzsäureverbindung in konzentriertem Platinchlorid gelöst, so hinterbleibt beim Eindunsten eine gelbe strahlige Kristallmasse. Das Aurat bildet blumenkohlartige Aggregate.

Dritte Fraktion.

Die Kristalle dieser sind viel besser ausgebildet wie die der Caseïnsäure; unter dem Mikroskop erkennt man schmale viereckige Blätter, mitunter zu zweien oder dreien zusammengewachsen. Sie sind von all den Anschüssen aus dem gelb-

[1] Die Kupferbestimmungen sind sicher zu niedrig, da bei der Verbrennung auch bei sehr vorsichtigem Erhitzen etwas Kupferoxyd aus dem Schiffchen verloren ging.

grünen Kupfersalz am besten ausgebildet. In Löslichkeitsverhältnissen zeigen sie keine merklichen Besonderheiten. Erhitzt färben sie sich von 215° an immer mehr braun, sintern stark bei 245° und schmelzen bei 248 bis 249° unter lebhafter Gasentwicklung.

In der Zusammensetzung weichen sie von den schwerer löslichen als auch von den leichter löslichen Kristallisationen stark ab.

0·1626 *g*, bei 108° getrocknet, gaben 16·6 *cm*³ Stickstoff bei 17° und 736·5 *mm*.
0·1789 *g*, bei 108° getrocknet, gaben 0·2715 *g* CO_2 und 0·1192 *g* H_2O.
0·1534 *g*, bei 108° getrocknet, gaben 0·2335 *g* CO_2 und 0·0928 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

		Gefunden	
C	—	41·39	41·51
H	—	7·45	6·76
N .....11·63		—	—

Diese Zahlen kommen am nächsten jenen, die sich für eine Verbindung $C_8H_{16}N_2O_6$ berechnen.

C .....40·67	
H	6·77
N .....11·90	

Wird die wässerige Lösung bis zur Sättigung mit gefälltem Kupferoxyd gekocht und die blaue Lösung eingedampft, so beginnt erst nach Konzentration auf ein sehr kleines Volumen Kristallisation, die nach Zufügung des gleichen Volumens Alkohol sich sehr erheblich vermehrt. Nach dem Erkalten ist ein Brei von Kristallen entstanden, die dunkel blauviolett gefärbt sind und unter dem Mikroskop Rosetten zeigen, die aus langen, unregelmäßigen, rechteckigen Platten zusammengesetzt sind.

Das Salz ist in Alkohol von 50% sehr wenig, in kaltem Wasser recht leicht löslich. Es enthält Kristallwasser, das zum Teil über Schwefelsäure, vollständig aber erst nach langem Trocknen bei 115° entweicht.

Das wasserfreie Salz ist etwas mehr rötlich und gleichzeitig lichter gefärbt wie das lufttrockene.

0·2368 *g* gaben 0·2813 *g* CO_2 und 0·1048 *g* H_2O sowie 0·0630 *g* CuO.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_8H_{14}O_6N_2Cu$	Gefunden
C	32·26	32·40
H	4·78	4·95
Cu	21·37	21·26

Die Säure löst sich in konzentrierter Salzsäure leicht auf. Die Lösung dunstet zu einem Sirup ein, der erst nach sehr langem Stehen farrenkrautähnliche Kristallgebilde anzusetzen beginnt. Die Gold- und Platindoppelsalze kristallisieren noch viel schlechter.

Die Säure ist nach Analysen der freien Verbindung wie des Kupfersalzes sicherlich eine zweibasische Diaminosäure und nach dem Wasserstoffgehalt sicherlich auch eine Dioxysäure. Sie ist schon eingangs als Diaminodioxykorksäure bezeichnet worden. Ob sie gerade von der normalen Korksäure sich ableitet oder eine isomere Säure ist, ist vollständig unsicher. Da ersteres aber nicht ausgeschlossen ist und um nicht zwecklos nach neuen Namen zu suchen, soll sie unter jenem allerdings nicht bewiesenen Namen vorläufig laufen.

Vierte, fünfte und spätere Fraktionen.

Die vierte Fraktion sowie alle andern Anschüsse, welche durch sukzessives Eindampfen aus ihrer Mutterlauge noch zu erhalten waren (es waren dies im ganzen noch vier), zeigten im Ansehen wiederum die größte Ähnlichkeit mit den ersten zwei Kristallisationen; der Schmelzpunkt liegt aber viel höher und beim systematischen Umkristallisieren wurde dieser höhere Schmelzpunkt (243 bis 244°) bei allen neu erhaltenen Fraktionen wiedergefunden. Die Zusammensetzung ist wieder gleich jener der ersten Kristallisation, die Ausbildung der Kristalle aber noch viel undeutlicher.

0·1438 *g* gaben 0·2767 *g* CO_2 und 0·1099 *g* H_2O.
0·1759 *g* gaben 15·1 cm^3 Stickstoff bei 15° und 739·5 *mm*.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{12}H_{24}N_2O_5$	Gefunden	
C	52·12	52·41	—
H	8·75	8·54	—
N	10·17	—	9·89

Das Kupfersalz ist in Löslichkeit, Farbe und Kristallform gleichfalls jenem täuschend ähnlich, welches aus der bei 226° schmelzenden Säure der ersten Fraktion erhalten worden ist. Die Blättchen waren diesesmal durchwegs einzeln ausgebildet und nicht in Rosetten verwachsen. Es kristallisiert gleichfalls ohne Kristallwasser.

0·1904 *g*, bei 108° getrocknet, gaben 0·3021 *g* CO_2, 0·1070 *g* H_2O und 0·0420 *g* CuO.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{12}H_{22}N_2O_5Cu$	Gefunden
C	42·62	43·27
H	6·56	6·40
Cu	18·82	18·04

Eine 4·5prozentige wässerige Lösung der Säure erwies sich optisch vollständig inaktiv. Man ist deshalb berechtigt, in den späteren Anschüssen die racemische Form der Caseïnsäure anzunehmen. Gegen Salzsäure verhält sie sich der rechtsdrehenden Säure ganz gleich, nur sind die Kristalle kleiner und noch weniger charakteristisch ausgebildet.

Das Chloroplatinat kristallisiert sehr schwierig, schlechter wie das der aktiven Säure. Dasselbe gilt vom Chloroaurat.

Es ist schon erwähnt worden, daß die beim Caseïn durchgeführten Trennungsmethoden auch bei anderen Eiweißstoffen, wie der Gelatine, dem Hühnereiweiß und der Hornsubstanz angewendet werden sollen.

Die Ausdehnung der Methode auf andere Fälle wird nicht ohne Interesse sein, und darf ich wohl die Bitte aussprechen, daß um Kollisionen zu vermeiden, die Herren Fachgenossen, die solche Untersuchungen beabsichtigen, sich mit mir freundlichst zuvor in Verbindung setzen.

Die genauere Untersuchung der ihrer Konstitution nach unbekannten neuen Spaltungsstoffe des Caseïns möchte ich mir vorläufig vorbehalten.

Untersuchungen über die Konstitution des Tetramethyltrioxyfluorons

von

F. Wenzel und **A. Schreier.**

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. März 1904.)

I. Theoretischer Teil.

Die in den Arbeiten von Weidel und Wenzel[1] sowie von Liebschütz und Wenzel[2] beschriebenen Kondensationsprodukte aus Salicylaldehyd mit den homologen Phloroglucinen wurden infolge ihrer Ähnlichkeit mit den von Möhlau erhaltenen Körpern als Fluorone aufgefaßt, ohne daß bisher ein stringenter Beweis für diese Annahme erbracht werden konnte. Es war daher wünschenswert, durch eine eingehendere Untersuchung den exakten Nachweis zu führen, daß die durch Vereinigung der homologen Phloroglucine mit Orthooxyaldehyden entstehenden Kondensationsprodukte die den Fluoronen zukommende Konstitution besitzen müssen. Für eine derartige Untersuchung waren aber die bereits bekannten Kondensationsprodukte aus Salicylaldehyd und Phloroglucinderivaten nicht sonderlich geeignet, da der in ihnen neben dem Phloroglucinrest vorhandene Benzolrest viele Möglichkeiten der Substitution offen läßt, so daß auch die Erklärungsversuche für das Zustandekommen der in den genannten Arbeiten beschriebenen interessanten Derivate der absoluten Sicherheit entbehren mußten.

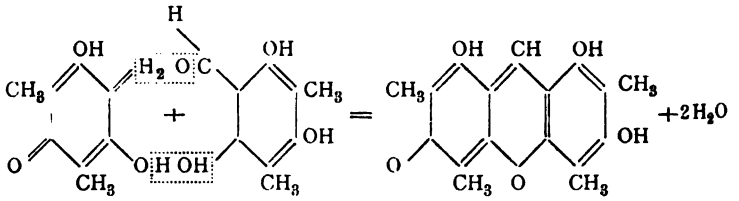
---

[1] Monatshefte für Chemie, *21*, 62.

[2] Monatshefte für Chemie *25*, 319.

Am einfachsten erschien es daher, von einem vollkommen substituierten und symmetrisch gebauten Fluorone auszugehen, wie ein solches durch Kondensation des Dimethylphloroglucins mit seinem nach Gattermann dargestellten Aldehyde zu erwarten war.

Die Kondensation des Dimethylphloroglucins mit seinem Aldehyde führte auch tatsächlich zu dem erwarteten Kondensationsprodukte, wobei sich auch zeigte, daß bei diesem vollkommen substituierten Phloroglucinderivate die Reaktion wesentlich leichter verläuft als bei jenen, welche infolge einer geringeren Zahl von Substituenten eine größere Mannigfaltigkeit der Kondensationsmöglichkeiten zulassen. Was den inneren Mechanismus dieser Kondensation anlangt, muß angenommen werden, daß sich das Dimethylphloroglucin in der Ketoform mit seinem Aldehyd vereinigt und nach der Reaktionsgleichung:

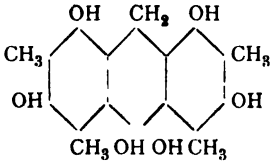


das Tetramethyltrioxyfluoron bildet.

Dieser Körper ist dem chromophoren Charakter der parachinoiden Bindung zufolge ein Farbstoff, der in Verbindung mit einem Molekül Schwefelsäure in kleinen, roten Nädelchen kristallisiert. In welcher Weise die Schwefelsäure mit dem Fluoronmolekül verbunden ist, konnte nicht festgestellt werden, doch scheint diese Verbindung nur eine ziemlich lose zu sein, da sie sich gegen Wasser als außerordentlich unbeständig erweist. Es läßt sich nämlich durch längeres Waschen die Säure bis auf einen kleinen Rest entfernen, der dann allerdings außerordentlich schwer zu beseitigen ist, so daß die Darstellung eines analysenreinen, säurefreien Produktes dadurch sehr erschwert wird; eine Beobachtung, welche auch Möhlau[1] bei den von ihm dargestellten Fluoronen gemacht hat.

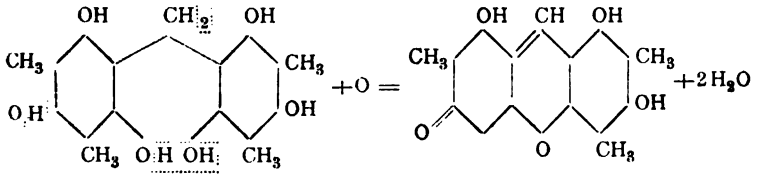
[1] Berl. Ber., XXVII, 2887.

Die für das vorliegende Kondensationsprodukt angenommene Formel erhielt noch dadurch eine weitere Stütze, daß es gelang, das von Böhm[1] durch Vereinigung von zwei Molekülen Dimethylphloroglucin mit Formaldehyd erhaltene Methylenbisdimethylphloroglucin von der Formel:



in das Tetramethyltrioxyfluoron überzuführen.

Diese Reaktion gelang unter den gleichen Bedingungen wie sie Möhlau und Koch[2] sowie Möhlau und Kahl[3] bei einer ganzen Reihe analog gebauter, hydroxylhaltiger Diphenylmethanderivate angewendet hatten, um zu den entsprechenden Fluoronen zu gelangen. Nur zeigte es sich, daß in unserem Falle die Bildung des Fluoronringes viel leichter erfolgte, indem das Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure im Wasserbade hiezu vollständig genügte, während die Genannten bei höheren Temperaturen mit Nitrosylschwefelsäure arbeiten mußten. Die Reaktion geht in der Weise vor sich, daß zwei der zur Methylengruppe orthoständigen Hydroxyle unter Wasseraustritt sich zusammenschließen, während andrerseits ein Wasserstoffatom der Methylengruppe mit dem Wasserstoff der in Parastellung befindlichen Hydroxylgruppe wegoxydiert wird, wodurch es zur Bildung einer parachinoiden Bindung kommt. Für einen derartigen Reaktionsverlauf spricht auch der Umstand, daß hiebei stets schwefelige Säure in bedeutendem Maße auftritt.



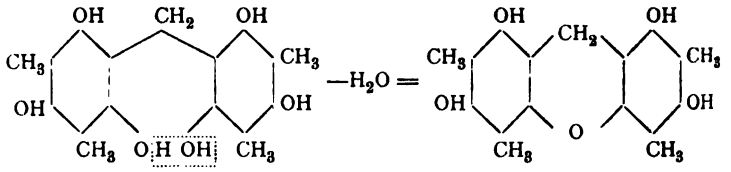
[1] Annalen, *318*, 306.

[2] Berl. Ber., XXVII, 2887.

[3] Berl. Ber., XXXI, 266.

Interessant ist auch die Tatsache, daß die Isolierung des Methylenbisdimethylphloroglucins gar nicht notwendig ist, sondern es schon bei der Einwirkung des Formaldehyds auf das Dimethylphloroglucin gelingt, zum Tetramethyltrioxyfluoron zu gelangen, wenn konzentrierte Schwefelsäure zugegen ist. Auch in diesem Falle kann das Auftreten von schwefeliger Säure beobachtet werden.

Aus diesen beiden Reaktionen geht hervor, daß das Methylenbisdimethylphloroglucin als ein Zwischenkörper bei der Bildung unseres Fluorons angesehen werden kann und wir versuchten nun, die nächste Stufe in dieser Kondensationsreihe, das Tetramethyltetraoxyxanthen zu erhalten, welches aus dem Böhm'schen Produkt durch Wasserabspaltung aus zwei Hydroxylgruppen und Bildung eines Brückensauerstoffes nach dem Schema

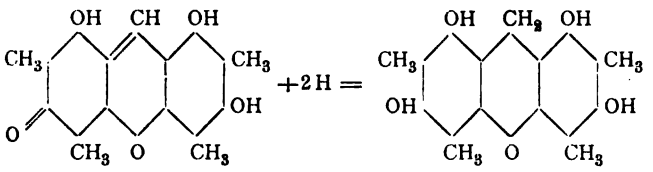


entstehen mußte.

Zu diesem Zwecke wurde das Methylenbisdimethylphloroglucin mit Essigsäureanhydrid behandelt, um so durch Wasserabspaltung zu dem gewünschten Xanthen zu gelangen, da hier nicht wie bei der Schwefelsäure eine sofortige Oxydation zu befürchten war. Dieser Versuch schlug jedoch fehl, indem das Essigsäureanhydrid nicht wasserentziehend, sondern nur acetylierend wirkte, so daß wir auf diese Weise zum Hexaacetylbisdimethylphloroglucin gelangten. Es wurde daher davon Abstand genommen, das Zwischenprodukt bei der Reaktion selbst zu isolieren, sondern versucht, diesen Körper aus dem Tetramethyltrioxyfluoron durch Reduktion zu erhalten. Dies gelang auch tatsächlich, indem es möglich war, mit Natriumamalgam sowohl aus dem durch Kondensation des Dimethylphloroglucins mit seinem Aldehyd erhaltenen Fluoron als auch aus dem durch Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf das Methylenbisdimethylphloroglucin entstandenen

Kondensationsprodukte das erwartete Tetramethyltetraoxyxanthen zu isolieren. Die beiden so erhaltenen Reduktionsprodukte konnten sowohl durch ihren Schmelzpunkt als auch durch die Analyse ihrer Acetylverbindungen als vollkommen gleich identifiziert werden, woraus auch die Gleichheit der beiden auf verschiedenen Wegen gewonnenen Fluorone, die bezüglich der prozentuellen Zusammensetzung aus den Analysen hervorgeht, auch hinsichtlich ihrer Konstitution folgt.

Die Reduktion kann nur in der Weise erfolgt sein, daß sich zwei Wasserstoffatome an Stelle der bei der Oxydation verschwundenen anlagern,



so daß das früher zerstörte Hydroxyl wieder restituiert wird, womit gleichzeitig natürlich die parachinoide Bindung und damit der Farbstoffcharakter der Verbindung verloren gehen muß.

Das Tetramethyltrioxyxanthen ist nun tatsächlich kein Farbstoff mehr, sondern stellt die außerordentlich leicht oxydable Leukoverbindung des Tetramethyltrioxyfluorons dar. Während nämlich diese Verbindung im ersten Momente ihrer Abscheidung rein weiß erscheint, färbt sie sich an der Luft, besonders leicht in feuchtem Zustande, lichtbraun bis dunkelrot, was zweifellos auf den durch die Einwirkung der Feuchtigkeit und der Luft hervorgerufenen Oxydationsvorgängen beruht. Diese Unbeständigkeit macht es erklärlich, warum dieser Körper nicht bei der Kondensation selbst als Zwischenprodukt isoliert werden konnte, sondern sich sofort zum Fluoron oxydierte. Es konnte jedoch nicht konstatiert werden, ob diese xydation ganz auf Kosten der Schwefelsäure verläuft oder) auch der Sauerstoff der Luft dabei eine Rolle spielt, was cht ganz ausgeschlossen ist. Die mit der Acetylbestimmung ach der Methode des Einen von uns verbundene Bestimmung er schwefeligen Säure nämlich, die anläßlich der Verseifung

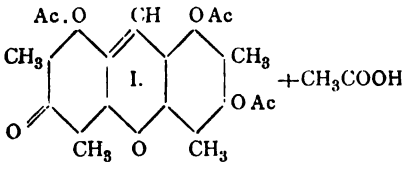
des Hexaacetylmethylenbisdimethylphloroglucins mit konzentrierter Schwefelsäure vorgenommen wurde, wobei das Tetramethyltrioxyfluoron resultierte, ergab zwar eine relativ sehr große Menge, doch entsprach dieselbe bei weitem nicht dem für die Oxydation der gesamten Substanz notwendigen Sauerstoffe.

Es schien uns nun wichtig, zu erfahren, ob sich das Tetramethyltetraoxyxanthen durch Oxydation wieder glatt in den Fluoronkörper überführen läßt, aus dem es durch Reduktion erhalten worden war. Die diesbezüglich angestellte Versuchsreihe zeigte, daß dies in alkalischer Lösung zwar teilweise gelingt, daß aber bei der Oxydation, welche in diesem Falle wohl nur durch den Luftsauerstoff erfolgen kann, auch andere Oxydationsprodukte entstehen. Die farblose Lösung des Tetramethyltetraoxyxanthens in Alkali wird nämlich an der Luft alsbald dunkelrot und kann nun durch Natriumamalgam nicht mehr vollständig reduziert werden, ein Zeichen, daß sich neben dem leicht reduzierbaren Tetramethyltrioxyfluoron auch andere nicht reduzierbare Oxydations- oder Spaltungsprodukte gebildet haben müssen. Wird dagegen das Tetramethyltetraoxyxanthen in konzentrierter Schwefelsäure gelöst, so wird die anfangs ganz helle Lösung beim Erwärmen dunkelrot und es bildet sich glatt das Fluoron bei gleichzeitigem Auftreten von schwefeliger Säure. Bemerkenswert wäre noch, daß sich die Oxydation in diesem Falle etwas schwieriger zu vollziehen scheint als beim Böhm'schen Körper, indem stärkeres Erwärmen und längere Zeit erforderlich sind.

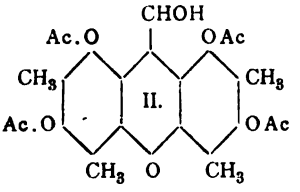
Der Umstand, daß die Reduktion des Tetramethyltrioxyfluorons zum Tetramethyltetraoxyxanthen führt, während umgekehrt dieses wieder unter Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure glatt in das Fluoron zurück verwandelt wird, weisen darauf hin, daß Oxydation und Reduktion in diesem Falle in analogem Sinne verlaufen müssen. Die Angriffspunkte für diese Reaktionen bieten die in Parastellung befindlichen Wasserstoffe, denen eine außerordentlich große Beweglichkeit zugeschrieben werden muß. Diese beiden Wasserstoffe treten bei der Oxydation mit einem dargebotenen Sauerstoff als Wasser leicht aus, indem sich die parachinoide Bindung bildet;

bei der Reduktion werden die beiden Atome aber wieder leicht an ihrem früheren Platze angelagert, wodurch natürlich, wie bereits erwähnt, die ursprüngliche Hydroxylgruppe restituiert werden muß.

Ähnliche interessante Beziehungen konnten auch zwischen dem Acetylprodukte des Tetramethyltetraoxyxanthens und dem aus dem Fluoron erhaltenen Acetylkörper nachgewiesen werden. Während nämlich das erstere, wie zu erwarten, ein Tetraacetylprodukt lieferte, entstand bei der Acetylierung des Fluorons nicht das Triacetylprodukt, sondern ein um die Bestandteile der Essigsäure reicherer Körper, was durch die Analysen in unzweifelhafter Weise dargetan wurde. Zur Erklärung dieser auffallenden Erscheinung mußte angenommen werden, daß entweder ein Triacetylprodukt entstanden ist, welches ähnlich wie der Fluoronkörper ein Molekül Säure zu binden vermag und daher der entstandenen Verbindung die Formel



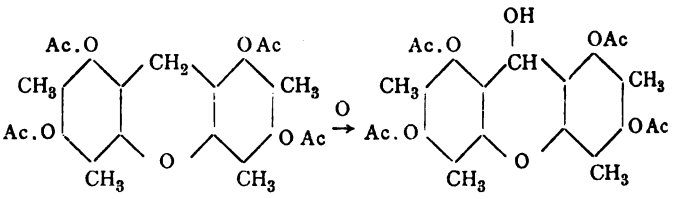
zugeschrieben werden, oder daß tatsächlich vier Acetylgruppen eingetreten sind, in welchem Falle ein Körper vorliegen mußte, der in Analogie zu dem von Möhlau und Kahl[1] bei der Acetylierung der Trioxyfluorondicarbonsäure erhaltenen Tetraacetylprodukt als Tetraacetylxanthydrol von der Formel



anzusehen wäre.

[1] Berl. Ber., XXXI, 266.

Die erste Formel wurde durch das negative Ergebnis des Versuches, durch Wasser die Essigsäure abzuspalten, von vornherein höchst unwahrscheinlich gemacht. Durch den Umstand aber, daß gezeigt werden konnte, daß das Tetramethyltetraacetyltetraoxyxanthen bei der Oxydation mit Chromsäure in essigsaurer Lösung in die aus dem Fluoron erhaltene Acetylverbindung übergeht, wurde die zweite der in Betracht gezogenen Konstitutionsformeln als die zutreffendere erkannt. Es ist demnach dieser Oxydationsvorgang nach dem Schema

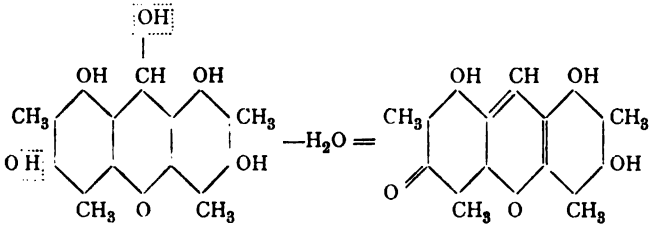


aufzufassen. Die Acetylierung des Fluorons erinnert dadurch an die von Herzig und Aigner[1] studierte Acetylierung des Aurins, indem auch in diesem Falle neben den zu erwartenden Acetylgruppen noch die Anlagerung eines Moleküls Essigsäure erfolgte. Für diesen Reaktionsverlauf scheint in unserem Falle die Anwesenheit des zweiten Phloroglucinrestes von Bedeutung zu sein, da Liebschütz und Wenzel[2] bei der Acetylierung des Dimethyloxyfluorons nur zu einem Monoacetylprodukte gelangten.

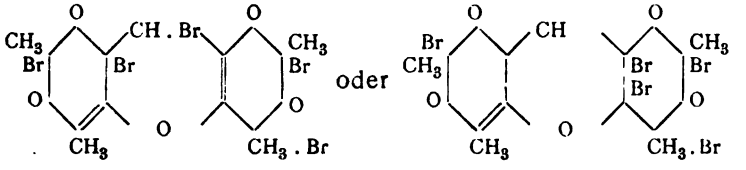
Das bei der Verseifung dieses Acetylproduktes zu erwartende Tetramethyltetraoxyxanthydrol konnte nicht isoliert werden, sondern wir gelangten stets in diesem Falle zum Fluoron zurück, was wohl darauf zurückzuführen sein dürfte, daß das intermediär entstehende Xanthydrolderivat unter dem Einflusse der Schwefelsäure ein Wassermolekül abspaltet, wodurch die Bildung des Fluorons nach folgender Reaktionsgleichung erklärlich wird:

[1] Monatshefte für Chemie, *21*, 500.

[2] Ebenda.



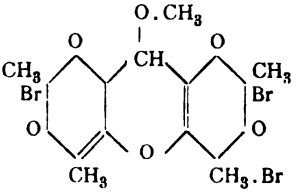
Das Verhalten des vorliegenden Fluorons bei der Bromierung dagegen, welche hierauf in den Kreis unserer Untersuchung gezogen wurde, zeigte eine ganz ausnahmslose Übereinstimmung mit dem von Liebschütz und Wenzel nach dieser Richtung hin untersuchten Dimethyloxyfluoron, wodurch ebenfalls unsere Annahmen bezüglich der Konstitution dieser Körper eine weitere Stütze erhielten. Es treten in unserem Falle bei der Bromierung an Stelle der in den beiden Kernen vorhandenen drei Hydroxylwasserstoffe zunächst drei Bromatome durch Substitution ein, wobei sich die beiden Phloroglucinreste vollständig in die Ketoform umlagern müssen. Außerdem aber wird noch ein Molekül Brom an die der Addition sehr zugängliche Doppelbindung angelagert, so daß ein Pentabromprodukt von der Formel



I II

entstehen müßte, das aber wegen seiner Unbeständigkeit nicht isoliert, sondern sofort in den Monomethyläther durch Behandeln mit Methylalkohol übergeführt wurde. Während es irrelevant ist, an welcher Stelle des rechts stehenden Phloroglucinrestes das eine Bromatom substituierend eingetreten ist, erscheint die Addition der zwei Bromatome, deren eines weiterhin durch Methoxyl ersetzbar ist, vollkommen sichergestellt, da eine Addition von Brom an eine dem Phloroglucinrest angehörige Doppelbindung (II) schon aus dem Grunde ausgeschlossen ist, weil dann an einem Kohlenstoffatom das Brom

neben einem Sauerstoffatom gebunden wäre, während für die einzige, dem Mittelring allein angehörige Doppelbindung (I) nicht nur kein Hindernis für die Addition vorhanden ist, sondern auch die einzig mögliche Entstehung eines Äthers



auf bekannte Analogien zurückgeführt werden kann.

Es bildet also auch die Existenz und das Verhalten dieses Bromierungsproduktes, welches als der Tetramethyltetrabromtetraketooktohydroxanthydrolmonomethyläther anzusprechen ist, einen wichtigen Beleg für die von uns angenommene Konstitution des Tetramethyltrioxyfluorons und es muß daher im Zusammenhalt mit den früher beschriebenen Umwandlungen der Xanthene und deren Acetylprodukte als bewiesen gelten, daß die bei der Kondensation homologer Phloroglucine mit Orthooxyaldehyden entstehenden Kondensationsprodukte Fluorone sind.

II. Experimenteller Teil.

I. Darstellung des Tetramethyltrioxyfluorons.

A. Kondensation des Dimethylphloroglucins und seines Aldehyds mit konzentrierter Schwefelsäure.

6 *g* Dimethylphloroglucinaldehyd und 5 *g* Dimethylphloroglucin wurden in zirka 60 *g* Eisessig gelöst und zu der heißen Lösung 10 *cm*³ konzentrierte Schwefelsäure hinzugefügt, worauf das Reaktionsgemisch durch zirka eine halbe Stunde im Ölbad auf 140 bis 150° erwärmt wurde. In den ersten Minuten bereits wird die Lösung tiefrot gefärbt und scheidet alsbald das durch die Kondensation entstandene Reaktionsprodukt aus. Das längere Erhitzen erwies sich zur vollständigen Durch-

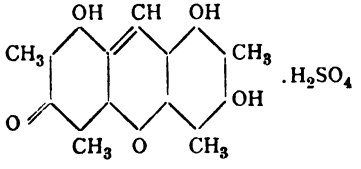
führung der Kondensation als unbedingt notwendig, da andernfalls ein größerer Teil sich der Reaktion entzieht und erst nach längerem Stehen sich aus der Lauge in Form des Kondensationsproduktes abscheidet. Der nach dem Erkalten zu einem dicken Brei erstarrte, rot gefärbte Kolbeninhalt wurde abgesaugt und die so erhaltenen hellroten goldglänzenden Kristallnädelchen mit Eisessig gewaschen und nach dem Trocknen im Vakuum analysiert. Die Verbrennung, welche wegen der in der Substanz enthaltenen Schwefelsäure in einem mit Bleichromat und Bleisuperoxyd beschickten Verbrennungsrohre vorgenommen werden mußte, ergab folgendes Resultat:

I. Es gaben 0·3370 *g* Substanz 0·6224 *g* CO_2 und 0·1357 *g* H_2O.
II. 0·241 *g* Substanz gaben bei der Schwefelsäurebestimmung 0·1365 *g* $BaSO_4$.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_{17}H_{16}O_5.H_2SO_4$
C	50·95	—	51·25
H	4·50	—	4·52
H_2SO_4	—	23·80	24·60

Durch diese Bestimmungen konnte festgestellt werden, daß ein Molekül des Tetramethyltrioxyfluorons mit einem Molekül Schwefelsäure verbunden ist, und es mußte daher der bei obiger Kondensation entstandenen Verbindung die Formel



zugeschrieben werden. Wird die Kondensation in der beschriebenen Weise vorgenommen, so gelingt es leicht, das Fluoron in einer Ausbeute von 90 bis 95% der Theorie zu erhalten.

Die Schwefelsäureverbindung des Tetramethyltrioxyfluorons bildet feine, rote, miteinander innig verfilzte, mikro-

skopische Kristallnädelchen von hohem Seiden- oder Metallglanz, die aber durch Einwirkung von Wasser alsbald zerstört werden, indem sie in die amorphe schwefelsäurefreie Verbindung übergehen. Gegen Alkohol dagegen erweist sich die Schwefelsäureverbindung des Tetramethyltrioxyfluorons resistent und selbst bei längerer Einwirkung ruft derselbe keine Veränderung hervor.

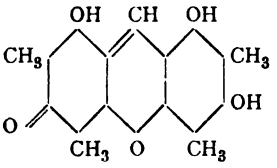
Was die Löslichkeit dieses Körpers anlangt, so erwiesen sich die gebräuchlichen organischen Lösungsmittel durchwegs als unwirksam; dagegen wurde in der konzentrierten Schwefelsäure ein brauchbares Kristallisationsmittel gefunden, da diese den Körper beim Erwärmen leicht löst, um ihn beim Abkühlen in langen, prächtigrot bis violett schimmernden Nadeln abzuscheiden. Durch Fällen der Schwefelsäurelösung mit Eisessig werden ebenfalls gut ausgebildete Kristallnädelchen erhalten, während Wasser eine amorphe Fällung gibt.

Beim Erhitzen zersetzt sich der Körper und verkohlt, so daß ein Schmelzpunkt nicht bestimmt werden kann.

B. Kondensation des Dimethylphloroglucins und seines Aldehyds mit konzentrierter Salzsäure.

In analoger Weise wie mit konzentrierter Schwefelsäure gelingt es auch, mit konzentrierter Salzsäure die Kondensation des Dimethylphloroglucins und seines Aldehyds herbeizuführen, wobei eine der Schwefelsäureverbindung des Tetramethyltrioxyfluorons analog gebaute Salzsäureverbindung desselben entsteht. Dieselbe erweist sich auch in ihrem ganzen Verhalten der Schwefelsäureverbindung vollkommen ähnlich, indem sie ebenfalls in feinen, roten, schimmernden Nädelchen krystallisiert, die sich durch ihre Schwerlöslichkeit auszeichnen. Die Reindarstellung dieses Körpers bot sehr große Schwierigkeiten, da einerseits bei der Kondensation sich stets ein Teil des Dimethylphloroglucinaldehyds mit dem Reaktionsprodukte ausschied, andrerseits aber bei der Behandlung mit Alkohol, welche zur Entfernung des Aldehyds nötig war, auch die Salzsäureverbindung teilweise zerstört wurde, da sie diesem gegenüber nicht so resistent ist wie die Schwefelsäureverbindung. Durch

andauerndes Kochen mit Alkohol ist es nämlich sogar möglich, die Salzsäure vollständig zu entfernen und so zum freien Tetramethyltrioxyfluoron von der Formel:



zu gelangen.

Dasselbe ist in Alkohol und Eisessig sehr schwer, doch immerhin etwas löslich und wird aus ersterem in blutroten Kristallen erhalten. In größeren Nädelchen scheidet sich dieser Körper aus seiner Lösung in Resorcin aus, wobei die letzten Reste dieses Lösungsmittels am besten durch Waschen mit Äther entfernt werden können. Aus Essigsäure kristallisiert das Fluoron in dunkelroten Tafeln aus; durch Fällen seiner alkoholischen Lösung mit Eisessig in der Hitze werden schöne hellrote Nädelchen erhalten.

Beim Erhitzen verkohlt das Tetramethyltrioxyfluoron ebenso wie seine Schwefelsäure- und Salzsäureverbindung, ohne daß ein Schmelzpunkt konstatierbar wäre.

Die Analyse der aus Alkohol kristallisierten Substanz bestätigte die angenommene Formel.

0·2775 *g* Substanz gaben bei der Verbrennung 0·6896 *g* CO_2 und 0·1321 *g* H_2O.

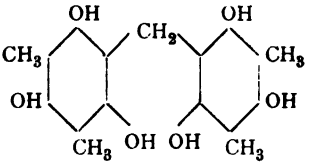
In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{17}H_{16}O_5$
C	67·78	68·00
H	5·29	5·33

Auch bei der üblichen Darstellung des Dimethylphloroglucinaldehyds nach Gattermann aus Dimethylphloroglucin und Blausäure durch Einwirkung von Chlorwasserstoff entsteht häufig das Tetramethyltrioxyfluoron, indem sich das gebildete Aldehyd mit etwa vorhandenem überschüssigen Dimethylphloroglucin unter dem Einflusse des Salzsäuregases kondensiert.

C. Darstellung des Tetramethyltrioxyfluorons aus dem Methylenbisdimethylphloroglucin und konzentrierter Schwefelsäure.

Das von Böhm[1] durch Einwirkung von Formaldehyd auf eine alkoholische Dimethylphloroglucinlösung erhaltene Methylenbisdimethylphloroglucin von der Formel



wurde mit konzentrierter Schwefelsäure durch $1^1/_2$ Stunden am Wasserbade digeriert. Die anfangs hellgelbe Lösung färbt sich dabei alsbald dunkelrot, wobei eine deutliche Entwicklung von schwefeliger Säure stattfindet. Nachdem diese aufgehört hat und der Geruch der schwefeligen Säure verschwunden ist, wird die noch heiße Lösung mit Eisessig bis zum Eintreten einer Fällung versetzt, worauf sich beim Erkalten die Schwefelsäureverbindung des Tetramethyltrioxyfluorons in schönen Kristallnädelchen ausscheidet, welche nun entweder über Glaswolle oder Asbest respektive nach dem Verdünnen der konzentrierten Schwefelsäure mit einer größeren Menge Eisessig auf einem Büchnertrichter abgesaugt und sodann mit Eisessig bis zum Verschwinden der Schwefelsäurereaktion gewaschen werden. Auf diese Weise gelang es, diesen Körper vollkommen rein zu erhalten, was durch die vorgenommene Analyse der bei 100° getrockneten Substanz bestätigt wurde.

0·2247 *g* Substanz gaben bei der Verbrennung 0·4276 *g* CO_2 sowie 0·0893 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{17}H_{16}O_5 . H_2SO_4$
C.....	51·90	51·25
H	4·42	4·52

[1] Annalen, *318*, 306.

Außer durch diese Analyse konnte dieser Körper auch durch Darstellung einer Reihe von Derivaten, wie des Acetylproduktes, des Bromäthers, seines Reduktionsproduktes sowie des daraus entstehenden Tetraacetyltetramethyltetraoxyxanthens, welches den richtigen Schmelzpunkt von 268 bis 270° zeigte, mit dem durch Kondensation von Dimethylphloroglucin und seinem Aldehyd erhaltenen Fluoronkörper identifiziert werden.

II. Darstellung des Hexaacetylmethylenbisdimethylphloroglucins.

Zu diesem Zwecke wurde das Methylenbisdimethylphloroglucin mit Essigsäureanhydrid, in welchem es sich beim Kochen löst, durch $3^1/_2$ Stunden am Rückflußkühler gekocht und hierauf die heiße Lösung in Wasser eingegossen. Es scheidet sich hiebei das Acetylprodukt zunächst als Öl ab, welches beim Umrühren nach einiger Zeit zu einem festen, gelbbraun gefärbten Körper erstarrt. Dieser wird zur Zerstörung des Essigsäureanhydrids mit Sodalösung verrieben und hierauf mit Wasser gut ausgewaschen. Nach dem Abpressen auf einer Tonplatte wird nun das so erhaltene gelb gefärbte Rohprodukt umkristallisiert, für welchen Zweck sich Alkohol am besten bewährte, aus welchem das Acetylprodukt sich in schönen, rein weißen, blätterigen Kristallen abschied.

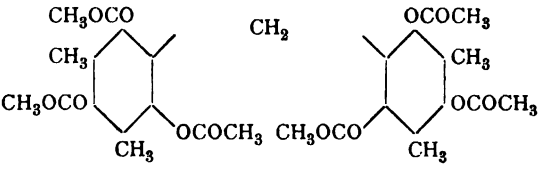
Dieser Körper ist leicht löslich in Eisessig, aus welchem er durch Wasser in schönen Kristallen gefällt wird, und in Aceton, aus welchem er sich beim Verdunsten desselben als klebrige gelbe Masse ausscheidet, die erst nach dem Abpressen auf der Tonplatte trocken und weiß wird. Als vollständig acetylierte Verbindung wird dieselbe von Alkali nicht gelöst. Der Schmelzpunkt des Hexaacetylmethylenbisdimethylphloroucins wurde bei 232 bis 233° gefunden. Die mit dem aus lkohol umkristallisierten Produkte vorgenommene Acetylstimmung nach der Methode des Einen von uns ergab:

0·2414 *g* Substanz verbrauchten nach der Verseifung 24·5 *cm*³ $^1/_{10}$ KOH-Lösung.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{29}H_{32}O_{12}$
Acetyl	43·70	45·00,

wodurch der Eintritt von sechs Acetylgruppen in das Methylenbisdimethylphloroglucin sichergestellt erscheint und demgemäß die vorliegende Verbindung der Formel



entsprechen muß.

Beim Verseifen dieses Acetylproduktes mit konzentrierter Schwefelsäure trat ebenso wie bei der Behandlung des Methylenbisdimethylphloroglucins eine bedeutende Entwicklung von schwefeliger Säure auf, und zwar waren bei der oben angeführten Acetylbestimmung 2 *cm*³ einer $^1/_{10}$ Jodlösung zur Oxydation derselben notwendig. Gleichzeitig verwandelte sich das Acetylprodukt in einen roten Körper, der nach der Bestimmung mit Wasser aus dem Kolben gespült und nach dem Abfiltrieren der wässerigen Lösung mit Alkohol und dann mit Eisessig gekocht wurde, ohne daß aber etwas in Lösung ging. Es wurde daher das Produkt in konzentrierter Schwefelsäure gelöst und mit Eisessig gefällt und so die für die Schwefelsäureverbindung des Tetramethyltrioxyfluorons charakteristischen roten Nädelchen erhalten.

III. Reduktion des Tetramethyltrioxyfluorons zum Tetramethyltetraoxyxanthen.

Die Reduktion des Tetramethyltrioxyfluorons wurde in der Weise vorgenommen, daß das in Wasser suspendierte Produkt in einer Stöpselflasche mit Natriumamalgam gut durchgeschüttelt wurde. Dabei löst sich zunächst das Fluoron mit roter Farbe in dem durch Zersetzung des Amalgams entstandenen Alkali auf, worauf die Lösung sich unter dem Einflusse

des entwickelten Wasserstoffes allmählich aufhellt, um schließlich fast vollständig entfärbt zu werden. Diese alkalische Lösung, welche nun das Reduktionsprodukt enthält, ist aber außerordentlich oxydabel und wird bei Luftzutritt sofort wieder rot, weswegen beim Aufarbeiten derselben große Vorsicht geboten ist. Um eine möglichst rasche Abscheidung des Tetramethyltetraoxyxanthens zu erzielen, wurden verschiedene Wege zur Aufarbeitung der reduzierten Lösung eingeschlagen, von denen sich der folgende am besten bewährte. Es wird die alkalische Lösung möglichst rasch vom Quecksilber in eine mit Kohlensäure gefüllte Flasche filtriert und durch Einleiten eines Kohlensäurestroms gefällt, wobei das Reduktionsprodukt sich in rein weißem Zustande abscheidet. Jedoch gelang es trotz vielfacher Kautelen nicht, dasselbe in diesem Zustande zu isolieren, da es sich beim Absaugen stets oxydierte und so bestenfalls ein gelblich bis hellbraun gefärbtes Produkt gewonnen wurde. Es kann jedoch bei längerer Einwirkung der Luft auch geschehen, daß die Oxydation so weit geht, daß das Produkt ganz dunkelrot verfärbt wird, in welchem Zustand es durch Natriumamalgam nicht mehr vollständig reduziert werden kann und daher nur mit sehr schlechter Ausbeute daraus das Tetramethyltrioxyxanthen regenerierbar ist.

Eine andere Methode, das Reduktionsprodukt abzuscheiden, ist die, daß man die alkalische Lösung in eine mit schwefeliger Säure versetzte Salzsäure hineinfiltriert, wobei ebenfalls das Reduktionsprodukt zur Abscheidung gelangt. Die Versuche, das für die Substanz so gefährliche Absaugen zu umgehen und durch Ausäthern das ausgefällte Xanthen zu isolieren, bewährten sich nicht, da sich stets die Bildung sehr störender Emulsionen bemerkbar machte und auch beim Destillieren des Ätherauszuges Oxydationserscheinungen auftraten.

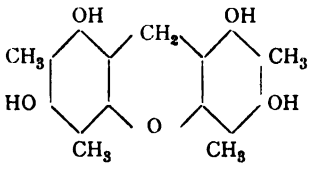
Zur Reinigung wurde das schwach verfärbte Rohprodukt in Alkohol oder Aceton in der Hitze gelöst und die so erhaltene ung im Kohlensäurestrom erkalten gelassen, wobei sich das ramethyltetraoxyxanthen in weißen, zu Drusen vereinigten lelchen ausscheidet. Auch beim Fällen der Acetonlösung Wasser kann es gut kristallisiert und nur wenig verfärbt alten werden. Die vorgenommene Analyse ergab:

0·2023 *g* Substanz gaben 0·4997 *g* CO_2 und 0·1092 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{17}H_{18}O_5$
C	67·40	67·56
H	6·00	5·96

und konnte so die Formel dieser Verbindung



sichergestellt werden.

Das Tetramethyltetraoxyxanthen ist in trockenem Zustande verhältnismäßig wenig oxydabel und hält sich an der Luft bei Ausschluß von Feuchtigkeit ziemlich unverändert. Beim raschen Erhitzen kann der Schmelzpunkt scharf bei 320 bis 324° beobachtet werden. Am besten wird die Schmelzpunktsbestimmung im zugeschmolzenen Röhrchen in einem aus Kalium- und Natriumnitrat bestehenden Bade vorgenommen, da die Substanz bei zu langsamem Erhitzen sich zersetzt, bevor die Schmelztemperatur erreicht ist.

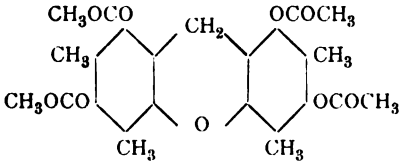
Als Lösungsmittel bewährten sich besonders Alkohol und Aceton, welche beim Verdünnen mit Wasser das Tetramethyltetraoxyxanthen in kleinen Kristallen ausscheiden. Auch in Äther ist dasselbe löslich. Eisenchlorid ruft in verdünnter Lösung eine dunkelrote Färbung hervor. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich die Substanz zunächst mit hellgelber Farbe auf, die jedoch beim Erwärmen nach und nach dunkler und schließlich tiefrot wird, wobei gleichzeitig schwefelige Säure entweicht; durch Fällen mit Eisessig wird aus dieser Schwefelsäurelösung die Schwefelsäureverbindung des Tetramethyltrioxyfluorons in prächtigen Nadeln erhalten und konnsowohl durch Darstellung ihres Acetylproduktes, welches scha bei 256 bis 259° schmolz, sowie des Bromäthers, der ebenfal den richtigen Schmelzpunkt bei 156° zeigte, identifizie

werden. Erwähnenswert ist, daß sich diese Umwandlung nicht so leicht vollzieht wie beim Methylenbisdimethylphloroglucin und daß mehrstündiges Erhitzen im Wasserbad erforderlich ist, falls man es nicht vorzieht, nach Zusatz von etwas Eisessig die Schwefelsäurelösung stärker zu erhitzen, wobei die Reaktion rasch erfolgt.

IV. Darstellung des Tetraacetyltetramethyltetraoxyxanthens.

Die Acetylierung des Tetramethyltetraoxyxanthens wurde in der üblichen Weise mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat vorgenommen. Beim Eingießen des Reaktionsgemisches in Wasser scheidet sich das Acetylprodukt als gelber Körper aus, der nach dem Absaugen und Waschen mit Sodalösung zur weiteren Reinigung aus Aceton umkristallisiert wurde, wobei er sich zunächst in gelben Nadeln ausschied, die jedoch nach häufigerem Umkristallisieren rein weiß erhalten werden konnten.

Das Acetylprodukt ist in Aceton und Benzol löslich und kann aus diesen Lösungsmitteln kristallisiert erhalten werden. Unlöslich dagegen ist es in Wasser. Es kristallisiert in feinen Nädelchen, die, in konzentrierter Schwefelsäure gelöst, eine fluoreszierende Lösung geben. Im Luftbad erhitzt, schmilzt das Tetraacetyltetramethyltetraoxyxanthen bei 268 bis 270°. Daß diesem Körper tatsächlich die Formel



ommt, wurde durch die Analyse desselben bestätigt, die endes Resultat ergab:

0·2578 *g* Substanz verbrauchten nach der Verseifung mit konzentrierter H_2SO_4 22·1 *cm*³ $^1/_{10}$ KOH.
0·2482 *g* Substanz gaben 0·5772 *g* CO_2 und 0·1228 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{25}H_{26}O_9$	
	I	II	I	II
C.....	—	63·56	—	63·83
H	—	5·50	—	5·53
Acetyl .....36·82		—	36·80	—

V. Oxydation des Tetraacetyltetramethyltetraoxyxanthens zum Tetraacetyltetramethyltetraoxyxanthydrol.

1 *g* des oben beschriebenen Acetylproduktes wurde in Eisessig in der Hitze gelöst und die berechnete Menge von 5·7 *cm*³ einer Chromsäurelösung, die 5 *g* in 100 *cm*³ Wasser enthielt, hinzugefügt und das Oxydationsgemisch aufgekocht. Dabei tritt als Zeichen der stattfindenden Reaktion ein Umschlag der Farbe in Grün ein und beim Fällen der essigsauren Lösung mit Wasser wurde ein gelber Körper erhalten, welcher nach dem Absaugen und Umkristallisieren aus Aceton den konstanten Schmelzpunkt von 255 bis 256° zeigte.

Durch Einwirkung von Oxydationsmitteln war nun zu erwarten, daß die Methylengruppe des Xanthenringes verändert wird; jedoch war dabei sowohl an die Bildung eines Xanthon- als auch an die eines Xanthydrolderivates zu denken. Die mit dem Körper vorgenommenen Analysen ergaben:

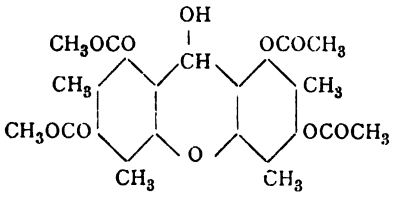
I. 0·1632 *g* Substanz gaben bei der Verbrennung 0·3705 *g* CO_2 und 0·0766 *g* H_2O.

II. 0·2796 *g* Substanz brauchten bei der Acetylbestimmung 22·7 *cm*³ $^1/_{10}$ KOH.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{25}H_{26}O_{10}$		Berechnet für $C_{25}H_{24}O_{10}$	
	I	II	I	II	I	II
C.....61·92		—	61·86	—	61·98	—
H..... 5·22		—	5·15	—	4·95	—
Acetyl.... —		34·90	—	35·45	—	35·54

Die so gewonnenen Resultate ließen jedoch keinen sicheren Schluß auf das Vorhandensein des einen oder anderen Körpers zu. Dennoch aber sind wir in der Lage, denselben als das Tetraacetyltetramethyltetraoxyxanthydrol von der Formel



zu bezeichnen, da dasselbe wie nachfolgend beschrieben wird, auch durch Acetylierung des Tetramethyltrioxyfluorons entsteht, in welches er beim Verseifen wieder glatt übergeführt werden kann.

VI. Acetylierung des Tetramethyltrioxyfluorons zum Tetraacetyltetramethyltetraoxyxanthydrol.

Zur Darstellung dieses Körpers wurde 1 *g* Tetramethyltrioxyfluoron in Essigsäureanhydrid suspendiert und aufgekocht und dann in kleinen Partien in eine kochende Lösung von 2 *g* Natriumacetat in 20 *g* Essigsäureanhydrid eingetragen, wobei zunächst sofortige Lösung und rasche Aufhellung derselben eintritt, während die späteren Anteile nur träge reagieren, weswegen nach dem vollständigen Eintragen des Tetramethyltrioxyfluorons noch einige Zeit das Reaktionsgemisch gekocht wurde. Hierauf wird es in kaltes Wasser eingegossen und zur Zersetzung des Anhydrids längere Zeit stehen gelassen. Nach dem Absaugen des ausgeschiedenen gelb gefärbten Acetylproduktes wurde es mit Wasser bis zum Verschwinden der Säurereaktion gewaschen und sodann aus Essigäther umkristallisiert. Beim allmählichen Erkalten desselben scheidet es sich in gelben Kristallen aus, die beim langsamen Erhitzen 200 bis 210° sich verfärben und bei zirka 230° sich vollidig zersetzt haben, ohne daß ein Schmelzpunkt konstatierbar e. Beim raschen Erhitzen im Luftbade dagegen kann ein arfer Schmelzpunkt bei 256 bis 259° beobachtet werden. ser Körper ist in den meisten organischen Lösungsmitteln

löslich, scheidet sich jedoch beim Verdunsten derselben meist in amorphem Zustand aus, kann aber aus Alkohol, besonders jedoch aus Essigäther gut kristallisiert erhalten werden.

Die Analysen der bei 256 bis 259° konstant schmelzenden Substanz ergaben:

I. 0·2740 *g* Substanz lieferten bei der Verbrennung 0·6230 *g* CO_2 und 0·1285 *g* H_2O.

II. 0·2209 *g* Substanz verbrauchten bei der Acetylbestimmung 18·6 *cm*³ $^1/_{10}$ KOH.

III. 0·1841 *g* Substanz verbrauchten bei der Acetylbestimmung 15·2 *cm*³ $^1/_{10}$ KOH.

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für	
	I	II	III	$C_{23}H_{22}O_8$	$C_{25}H_{26}O_{10}$
C	62·01	—	—	64·79	61·85
H	5·21	—	—	5·16	5·15
Acetyl	—	36·33	35·53	30·28	35·45

Aus diesen Analysenzahlen geht hervor, daß nicht das erwartete Triacetylprodukt, sondern ein um die Bestandteile des Essigsäuremoleküls reicherer Körper entstanden ist. Die naheliegendste Annahme für die Konstitution dieses Produktes war wohl die, daß analog der Salzsäure- und Schwefelsäureverbindung des Fluorons selbst hier eine Essigsäureverbindung seines Acetylderivates vorliege. Ist dies der Fall, dann müßte sich der eine Essigsäurerest anders verhalten als die drei übrigen und es wurde daher zunächst versucht, das Acetylprodukt mit kaltem Wasser auszuwaschen. Dabei wurde keine Essigsäure abgespalten. Bei energischerer Behandlung durch Destillation des Produktes mit Wasser im Acetylbestimmungsapparate wurde aber, wie folgende Zahlen zeigen, selbst mehr Essigsäure abgespalten, als zwei Acetylgruppen entspricht.

0·1921 *g* Substanz verbrauchten 8·3 *cm*³ $^1/_{10}$ normale KOH.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{25}H_{26}O_{10}$	
		1 Acetyl	2 Acetyl
Acetyl	18·74	8·86	17·72

War nun durch diesen Versuch schon das Vorhandensein einer einfachen Essigsäureverbindung ausgeschlossen, so wies uns der Schmelzpunkt unseres Körpers auf das vorbeschriebene Oxydationsprodukt des Tetraacetyltetramethyltetraoxyxanthens hin, welches als das Tetraacetyltetramethyltetraoxyxanthydrol erkannt worden war.

Vergleichende Versuche mit beiden Körpern ließen keinen Zweifel darüber, daß diese vollkommen identisch sind und in beiden Fällen demgemäß ein Xanthydrolderivat entstanden ist. Übrigens findet die Bildung dieses Körpers bei der Acetylierung des Tetramethyltrioxyfluorons Analogien in der von Möhlau und Kahl[1] beschriebenen Aeetylierung der Trioxyfluorondicarbonsäure sowie in dem von Herzig und Aigner[2] studierten Acetylaurin. Für die Richtigkeit dieser Auffassung spricht auch der Umstand, daß unser Acetylprodukt beim Verseifen leicht vier Moleküle Essigsäure und ein Molekül Wasser abspaltet und so glatt wieder in das Fluoron übergeführt wird.

Bemerkenswert scheint es auch, daß bei der Reduktion der Eisessiglösung des Acetylproduktes mittels Zinkstaub vollständige Entfärbung der ursprünglich gelben Lösung erfolgt und sich beim Verdünnen mit Wasser ein weißer Körper abscheidet, welcher wohl als das Tetraacetyltetramethyltetraoxyxanthen zu betrachten ist, obwohl es mangels genügenden Materiales uns nicht möglich war, den konstanten Schmelzpunkt desselben zu erreichen.

VII. Darstellung des Tetramethyltetrabromtetraketooktohydroxanthydrolmonomethyläthers.

Zur Darstellung dieses Körpers wurde 1 *g* Tetramethyltrioxyfluoron unter Methylalkohol fein zerrieben und unter fortwährendem Umrühren 0·75 cm^3 Brom hinzugegeben. Das Brom wird rasch aufgenommen, indem das Fluoron tief braunrot d, alsbald jedoch sich aufhellt und in Lösung geht. In zer Zeit beginnt die Ausscheidung des gebildeten Brom-

[1] Berl. Ber., XXXI, 266.

[2] Monatshefte für Chemie, *21*, 500.

äthers, wobei die ganze Lösung zu einem Brei kleiner Kriställchen erstarrt. Das durch Absaugen von der Lauge befreite Produkt ist hellgelb gefärbt und kann nun aus Essigäther umkristallisiert werden, der es in Form von nur ganz schwach gelb gefärbten Kristallen ausscheidet, die nach neuerlichem Umkristallisieren aus Eisessig bei 155 bis 160° unter Zersetzung schmelzen.

Der Körper kristallisiert in größeren Kristallen, welche anfangs fast weiß sind, aber unter dem Einflusse der Luft sowohl als auch des Lichtes bald rot werden. Er ist schwer löslich in Äthyl- und Methylalkohol, welch letzterer sich daher besonders zum Nachwaschen eignet, löslich dagegen in Essigäther, leichter in Benzol sowie in Eisessig, aus welchem er sich in schönen glänzenden Kristallen ausscheidet; von Aceton wird er nur schwer gelöst. Am besten eignen sich als Kristallisationsmittel Essigäther sowie Eisessig.

Die Analysen der vorliegenden Verbindung ergaben:

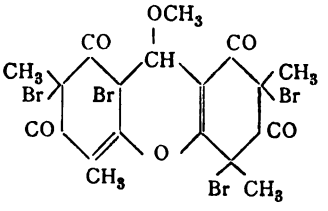
I. 0·2614 *g* Substanz gaben bei der Methoxybestimmung nach Zeisel 0·0924 *g* AgJ.

II. 0·2423 *g* Substanz gaben bei der Brombestimmung 0·2793 *g* AgBr.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{18}H_{16}O_6Br_4$
	I	II	
CH_3	4·65	—	4·78
Br	—	49·07	49·41

Dadurch wurde der Körper als der Tetrabromtetramethyltetraketooktohydroxanthydrolmonomethyläther von der Formel



sichergestellt.

Es sei noch erwähnt, daß in der Essigätherlauge, aus welcher dieser Körper erhalten wurde, sich nach einiger Zeit

auch dunkelrote Nädelchen abscheiden, die nach dem Ergebnis der vorgenommeneh Brombestimmung als ein Monobromprodukt angesprochen werden müssen. Die Analyse ergab:

0·1768 *g* Substanz lieferten bei der Brombestimmung 0·0969 *g* AgBr.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{17}H_{15}O_5Br$
Br.....	23·32	21·10

Es wurde beobachtet, daß dieses Nebenprodukt bei der Bromierung der Schwefelsäureverbindung des Tetramethyltrioxyfluorons in reichlicherem Maße entsteht, als aus dem säurefreien Fluoron.

Vorliegender Bromäther konnte in gleicher Weise aus den auf verschiedenen Wegen erhaltenen Tetramethyltrioxyfluoronen dargestellt werden und leistete so hervorragende Dienste für deren Identifizierung.

Über das *p*-Tolyltaurin

von

Ing. chem. **Hans Wolfbauer.**

Aus dem Laboratorium von Prof. Andreasch in Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 13. Mai 1904.)

In der Aminogruppe substituierte Taurine wurden zuerst von Dittrich[1] aus Chloräthansulfonsäure und Aminen, später auch in derselben Weise von James[2] und Leymann[3] dargestellt.

Ein anderer Weg zur Darstellung von substituierten Taurinen wurde von Andreasch[4] angegeben, der nachwies, daß das von Will[5] dargestellte Diphenylhydrosulfhydantoin bei der Oxydation mit chlorsaurem Kalium und Salzsäure in das Anhydrid der Diphenyltaurocarbaminsäure übergeht, aus welchem leicht Phenyltaurin durch Spaltung mit Barythydrat erhalten werden konnte. In ähnlicher Weise werden auch andere Thiazoline zu Taurinderivaten oxydiert, wie die Versuche von Gabriel,[6] Pinkus,[7] Bookman[8] und Anderen ergeben haben. Es sollte nun versucht werden, ob sich obige Reaktionen nicht auch in der Tolylreihe verwirklichen lassen.

---

1 Jounal für prakt. Chemie [2], *18*, 63.
2 Ibid. [2], *31*, 414.
3 Ber. der Deutschen chem. Ges., *18*, 871.
4 Monatshefte für Chemie, *4*, 131.
5 Ber. der Deutschen chem. Ges., *14*, 1490.
6 Ibid. *29*, 2611.
7 Ibid. *26*, 1079.
8 Ibid. *28*, 3117.

Oxydation des *p*-Tolylimino-*p*-tolylcarbaminthioäthylens; Anhydrid der Di-*p*-Tolyltaurocarbaminsäure.

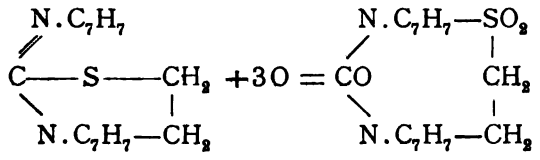
Als Ausgangspunkt wurde das von Will[1] aus symmetrischem Di-*p*-Tolylthioharnstoff durch Erhitzen mit Äthylenbromid dargestellte Tolyliminotolylcarbaminthioäthylen benützt und genau nach den Angaben von Andreasch (l. c.) verfahren.

Je 5 *g* der freien Base wurden in 50 cm^3 eines Gemisches aus gleichen Teilen rauchender Salzsäure und Wasser gelöst und in die Lösung die drei Atomen Sauerstoff entsprechende Menge feingepulverten Kaliumchlorats (2·17 *g*) in kleinen Anteilen eingetragen, wobei die Temperatur durch Erwärmen respektive Einstellen in kaltes Wasser zwischen 40 und 50° C. gehalten wurde. Nach kurzem schied sich das Oxydationsprodukt in Gestalt einer pflasterartigen oder harzigen, sich an die Wände des Kölbchens hängenden Masse aus. Nach beendeter Oxydation wurde mit Wasser verdünnt; nach einigem Stehen wurde die zähe Masse hell und kristallinisch und bröckelte sich von den Gefäßwänden ab.

Nachdem die Mutterlaugen durch Absaugen entfernt waren, kristallisierte man das Rohprodukt mehrere Male aus siedendem Alkohol um.

Es bildete danach atlasglänzende Blättchen vom Schmelzpunkte 204° C., welche in Wasser unlöslich waren, sich ziemlich leicht in siedendem Alkohol, ferner in Eisessig, sehr wenig aber in Äther lösten.

Eine Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung bewies, zusammengehalten mit der weiter unten beschriebenen Spaltung, daß das gesuchte Anhydrid der Ditolyltaurocarbaminsäure vorlag, welches nach der Gleichung:



ntstanden war.

[1] Ber. der Deutschen chem. Ges., *14*, 1492.

Analyse:

0·2037 *g* bei 100° C. getrockneter Substanz gaben beim Verbrennen im offenen Rohr und Überschichten der Substanz mit einem Gemisch von Bleichromat und Kaliumbichromat 0·4618 *g* Kohlensäure und 0·1017 *g* Wasser, entsprechend 0·12593 *g* Kohlenstoff und 0·01137 *g* Wasserstoff.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{17}H_{18}O_3N_2S$	Gefunden
C	61·77	61·82
H	5·49	5·58

Spaltung des Ditolyltaurocarbaminsäureanhydrids; *p*-Tolyltaurin.

Zur Spaltung wurde das Anhydrid mit einem Überschuß von Barythydrat innig verrieben, der Brei in einen Kolben gespült und die Flüssigkeit unter Durchleiten von Wasserdampf zum Kochen erhitzt. Wie erwartet wurde, entwichen mit den Wasserdämpfen nicht unbeträchtliche Mengen von *p*-Toluidin, während sich gleichzeitig im Kolben Baryumcarbonat abschied.

Das aus dem Destillat abgeschiedene *p*-Toluidin konnte durch seinen Schmelzpunkt (45°) sowie durch Überführung in das in feinen gelben Schüppchen kristallisierende Platindoppelsalz identifiziert werden.

Analyse:

0·3007 *g* Substanz hinterließen beim Glühen 0·094 *g* Platin.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $[C_7H_9N_2]_2H_2PtCl_6$	Gefunden
Pt.....	31·22	31·25

Aus der Einwirkungsflüssigkeit wurde der Barytüberschuß durch Kohlendioxyd entfernt, worauf das Filtrat beim Einengen leicht lösliche Kristalle eines Barytsalzes ergab, welche nach dem Behandeln mit Tierkohle und Umkristallisieren kleine silberglänzende Blättchen darstellten, die in Alkohol unlöslich waren.

Eine Barytbestimmung ergab für das Barytsalz des Tolyltaurins stimmende Zahlen.

Analyse:

0·2198 *g* Substanz gaben beim Fällen mit Schwefelsäure 0·0906 *g* Baryumsulfat, entsprechend 0·05332 *g* Baryum.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $(C_9H_{12}O_3NS)_2Ba$	Gefunden
Ba	24·29	24·26

Zur Darstellung des freien Taurins wurde das Barytsalz mit der berechneten Menge verdünnter Schwefelsäure versetzt, vom abgeschiedenen Baryumsulfat abfiltriert und das Filtrat eingeengt.

Es wurden so nach dem Umkristallisieren dünne Blättchen oder kleine Täfelchen erhalten, die allerdings nicht ganz weiß waren, sondern einen schwach grünlichgelben Stich hatten. Der Körper reagierte stark sauer, zersetzte Carbonate unter Kohlendioxydentwicklung, war in Wasser, Alkohol und Eisessig sehr leicht, wenig dagegen in Äther löslich und schmolz bei 254° C. unter Zersetzung.

Die Analyse ergab für das *p*-Tolyltaurin stimmende Werte.

Analyse:

I. 0·2226 *g* Substanz gaben 0·4094 *g* Kohlensäure und 0·1211 *g* Wasser, entsprechend 0·11164 *g* Kohlenstoff und 0·01354 *g* Wasserstoff.

II. 0·2022 *g* Substanz gaben 11·6 cm^3 trockenen Stickstoff bei 18° C. und 732·6 *mm* Druck, entsprechend 0·01317 *g* Stickstoff.

III. 0·2018 *g* Substanz gaben beim Schmelzen mit Natriumcarbonat und Kaliumchlorat 0·2213 *g* Baryumsulfat, entsprechend 0·03022 *g* Schwefel.

In 100 Teilen:

		Berechnet für $C_9H_{13}NSO_3$	Gefunden		
			I.	II.	III.
C_9	= 107·19	50·19	50·15	—	—
H_{13}	= 13·00	6·08	6·08	—	—
N	= 13·93	6·52	—	6·51	—
S	= 31·83	14·62	—	—	14·97
O_3	= 47·64	22·29	—	—	—
Mol. Gew.	= 213·59	100·00			

Zur Feststellung der Molekulargröße wurde eine Molekulargewichtsbestimmung nach der kryoskopischen Methode ausgeführt.

0·4562 *g* Substanz bewirkten beim Auflösen in 14·11 *g* Wasser eine Gefrierpunktserniedrigung von 0·27° C.

	Berechnet für $C_9H_{13}O_3NS$	Gefunden
Molekulargewicht	213·59	221·5

Es zerfällt mithin analog den bei der Diphenyltaurocarbaminsäure gemachten Erfahrungen auch die Ditolyltaurocarbaminsäure respektive deren Anhydrid unter der hydrolytischen Wirkung des Barythydrates nach der Gleichung:

$$\begin{array}{l} \quad NH.C_7H_7 \\ \diagup \\ CO \qquad\qquad\qquad + H_2O = \\ \diagdown \\ \quad N.C_7H_7.CH_2.CH_2.SO_3H \end{array}$$

$$= \begin{array}{l} CH_2.NH.C_7H_7 \\ | \\ CH_2.SO_3H \end{array} + C_7H_7.NH_2 + CO_2$$

in *p*-Tolyltaurin, Kohlendioxyd und *p*-Toluidin.

Auch aus den Mutterlaugen, welche von der Oxydation des Tolyliminotolylcarbaminthioäthylens herrührten, konnten nach der Fällung mit Bleiacetat, Entfernen des gelösten Bleis durch Schwefelwasserstoff und Einengen nicht unbeträchtliche Mengen von Tolyltaurin dargestellt werden.

Die Versuche wurden auch mit dem *o*-Toluidin durchgeführt, doch scheinen die hier gebildeten Körper ölig zu sein und nicht zu kristallisieren, so daß mangels der genügenden Reinheit von einer Analyse und weiteren Verfolgung des Gegenstandes abgesehen wurde.

Über die Einwirkung der salpetrigen Säure auf die Amide der Malonsäure und ihrer Homologen

(I. Abhandlung, II. Teil)

von

Dr. **Florian Ratz.**

Aus dem Institute für medizinische Chemie der Universität Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Jänner 1904.)

Wie im ersten Teil dieser Abhandlung [1] erwähnt wurde, gaben einige das Nitromalonamid betreffende Beobachtungen Anlaß, diesen Körper, der (unabhängig von Richemann und Orton) von Prof. K. B. Hofmann schon anfangs der Neunzigerjahre aufgefunden wurde, einem näheren Studium zu unterziehen. Obwohl die Untersuchung, welche auch auf die in den Amidogruppen alkylierten Verbindungen ausgedehnt wurde, noch nicht abgeschlossen ist, habe ich mit ihrer Veröffentlichung begonnen; ihre Vollendung dürfte noch einige Zeit in Anspruch nehmen und ich möchte mir das zu Beginn der Arbeit von anderer Seite noch nicht betretene Gebiet reservieren.

Es ist zwar noch nicht gelungen, auf synthetischem Wege die Konstitution des Nitromalonamids sicherzustellen (vgl. p. 701 ff.[2]), eine Reihe analytischer Reaktionen macht es aber doch wahrscheinlich, daß sich das Einwirkungsprodukt der rauchenden Salpetersäure auf Malonamid aus diesem durch Ersatz eines der Methylenwasserstoffe durch die Nitrogruppe ableitet, wobei es

[1] Monatshefte für Chemie. Bd. 25, p. 55.

[2] Diese Seitenzahlen beziehen sich auf die sovielte Seite dieser Abhandlung.

unentschieden bleibt, ob primär der Isonitrosokörper und aus ihm sekundär der Nitrokörper oder ob letzterer direkt entsteht. Die durch sukzessive Abspaltung der $CONH_2$-Gruppen gelungene Zurückführung auf Derivate des Nitromethans, sowie das Verhalten bei der Bromierung wäre mit der Auffassung, daß ein Nitro- beziehungsweise Isonitrokörper vorliegt, wohl vereinbar; doch nötigt die Unsicherheit der Konstitution des ersten Abbauproduktes, das später als Nitroacetamid angesprochen wird, noch zu einer gewissen Reserve.

Es war bisher möglich, das Nitromalonamid in dreifacher Weise zu spalten, wodurch zum Teil Argumente für die vorläufig angenommene Konstitution erbracht wurden.

a) Durch Kochen seiner wässerigen Lösung tritt vorwiegend Umwandlung in das entsprechende Isonitrosoderivat (Isonitrosomalonamid) ein (l. c. p. 12, 20), eine Umsetzung, welche bisher ganz vereinzelt dasteht. Setzt man die Anwesenheit einer Nitrogruppe voraus, so ist diese Reaktion nicht recht verständlich, sie läßt sich aber durch Annahme einer Isonitrogruppe befriedigend erklären.

$$(CONH_2)_2.C{=}\underset{\underset{O}{\|}}{N}{-}OH \rightarrow (CONH_2)_2.C{=}NOH+O$$

Die Bestimmung der Leitfähigkeit des Nitromalonamids ist noch ausständig; sie soll gemeinschaftlich mit einer Reihe in dieser Richtung zu untersuchender Derivate ausgeführt werden. Für den vorliegenden Fall ist es aber überdies irrelevant, ob der freie Nitrokörper schon in wässeriger Lösung isomerisiert ist; es ließ sich nämlich nachweisen, daß beim Kochen der Lösung des Nitromalonamids die Bildung seines Ammoniumsalzes stattfindet und diese wäre ja, falls überhaupt ein Nitrokörper vorliegt, schon mit einer partiellen Isomerisierung verbunden. Die Vermutung, daß durch Zusatz von Ammoniak die Bildung des Isonitrosomalonamids wesentlich befördert würde, bestätigte sich zwar nicht, doch kann dies ebensowohl darin begründet sein, daß der für die Entstehung des Isonitrosoderivates nötige reduzierende Körper nicht in größerer Menge oder nicht entsprechend schnell gebildet wird. Einen Reduktions-

prozeß können wir ja nach den einschlägigen Untersuchungen von Hantzsch und Bamberger, welchen die Reduktion einiger Nitrokörper zu Oximen bereits gelungen ist, voraussetzen. In unserem Falle dürfte es wohl ein sekundäres Reduktionsprodukt sein — etwa Ameisensäure, deren Bildung durch partiellen Zerfall nicht reduzierten Nitromalonamids naheliegend wäre — welches diese reduzierende Wirkung ausüben würde. Besonderen Versuchen ist die Ermittlung geeigneter Reduktionsmethoden vorbehalten, die dann die Umwandlung in das Isonitrosoderivat ebenso glatt ermöglichen sollen, wie Permanganat in saurer Lösung die Rückbildung zum Nitrokörper gestattet (l. c. p. 59).[1]

Auch auf indirektem Wege dürfte übrigens die Überführung zum Isonitrosomalonamid gelingen. Wie in Übereinstimmung mit Richemann und Orton gefunden wurde, gelingt es nämlich weder bei gewöhnlicher noch bei höherer Temperatur, den Nitrokörper durch Einwirkung von Jodalkyl auf sein Sibersalz zu alkylieren; es wird vielmehr der ursprüngliche Nitrokörper wieder in Freiheit gesetzt (l. c. p. 5), was gewiß nur als sekundärer Vorgang gedeutet werden kann. Nef[2] hat nun für den Alkylierungsprozeß des Dinitroäthansilbers nachgewiesen, daß durch intramolekulare Oxydation aus dem primär gebildeten Alkyläther Äthyl-Nitrolsäure neben Acetaldehyd entsteht, die sekundär aus überschüssigem Silbersalze Dinitroäthan abspaltet. Analog wäre für den vorliegenden Fall zu erwarten, daß der primär gebildete, aus dem Isonitrokörper abgeleitete Ester durch innere Oxydation in Formaldehyd und Isonitrosomalonamid zerfällt, welch letzteres dann Nitromalonamid

---

[1] Es sei schon hier bemerkt, daß das Dimethylnitromalonamid, über welches im dritten Teil dieser Abhandlung berichtet werden wird, durch Wasser gleichfalls die Umwandlung in ein Isonitrosoderivat erfährt. Da unter den Einwirkungsprodukten aber auch Dimethylmesoxamid aufgefunden wurde, das mit Hydroxylamin glatt in den gleichen Isonitrosokörper überführt werden konnte, ist zu berücksichtigen, daß die obige Umwandlung in das Isonitrosoderivat gleicherweise gar kein primärer Vorgang ist, sondern eine sekundäre Reaktion zwischen den primären Spaltungsprodukten: Mesoxamid und Hydroxylamin, unter den gegebenen Bedingungen allerdings nicht isolierbar wären.

[2] Liebig's Annalen der Chemie, *280*, 286.

in Freiheit setzt. Dem ersteren Vorgang, der durch die Gleichung:

$$CH_3.\underset{\underset{NO_2}{|}}{C}=\underset{\underset{O}{\|}}{N}.O.CHHCH_3 \rightarrow CH_3.\underset{\underset{NO_2}{|}}{C}=NOH+CH_3CHO$$

ausgedrückt ist, entspricht der vorliegende:

$$(CONH_2)_2C=\underset{\underset{O}{\|}}{N}-OCH_3 \rightarrow (CONH_2)_2C=NOH+CH_2O$$

Ich werde diesen Gegenstand, der auch in anderer Hinsicht von Interesse ist, noch näher verfolgen und meine darauf bezüglichen Versuche gelegentlich der Besprechung des in den Amidogruppen alkylierten Produktes, das sich bei der Alkylierung anscheinend nicht analog verhält, berichten.

b) Mit konzentrierter Salzsäure zerfällt Nitromalonamid leicht und glatt in Hydroxylamin, Ameisensäure, Ammoniak und Kohlensäure. Da Hydroxylamin und Ameisensäure jene Produkte sind, welche (wie schon von Viktor Meyer gefunden wurde), aus Nitromethan bei dessen hydrolytischer Spaltung unter dem Einfluß konzentrierter Salzsäure geliefert werden, so scheint auch diese Spaltung zu Gunsten der bisherigen Konstitutionsauffassung des Nitromalonamides zu sprechen. Im besonderen sei auf die folgenden Ausführungen verwiesen.

c) Während die Einwirkung konzentrierter Salzsäure relativ rasch zum vollständigen Zerfall des Nitromalonamides führt, gelingt es durch Alkalien bloß eine der angenommenen $CONH_2$-Gruppen, und zwar ziemlich glatt abzuspalten. Man erhält neben Cyansäure ein Spaltungsderivat, das man unter Zugrundelegung der für das Nitromalonamid geläufigen Konstitutionsformel als das bisher unbekannte Nitroacetamid $CONH_2.CH_2NO_2$ anzusprechen geneigt wäre. Ob ihm wirklich diese Konstitution zukommt, mit der einige seiner Reaktionen im Einklang stünden, ist noch fraglich, da die darauf bezüglichen, derzeit nicht abgeschlossenen Untersuchungen bisher noch kein definitives Ergebnis geliefert haben. Bezüglich seiner näheren

Eigenschaften (Spaltung mit Alkalien und Säuren, Einführung von Brom, Alkylierung und Reduktion) und der sich daraus für seine Konstitution ergebenden Schlüsse sei auf den speziellen Teil verwiesen.

Besondere Bedeutung gewinnt dieser Körper noch durch seine Beziehung zur Fulminursäure, welche nach den Arbeiten von Steiner,[1] sowie von Nef[2] als Cyanderivat des entdeckten Nitroacetamids aufzufassen ist, deren Synthese aber bisher noch aussteht. Ich hoffe in kurzem über positive Resultate meiner darauf bezüglichen synthetischen Versuche berichten zu können.

I. Reaktionen des Nitromalonamids.

1. Spaltung des Nitromalonamids durch konzentrierte Salzsäure.

Gegen Einwirkung verdünnter Säuren ist Nitromalonamid relativ beständig; beim Erhitzen mit denselben tritt allmählich Verseifung der Amidogruppen ein und im ganzen werden 2 Atome Stickstoff als Ammoniak eliminiert (Abt. I, 1. Teil, p. 6). Rücksichtlich seiner vermuteten Verwandtschaft mit Nitromethan war es auch von Interesse, zu ermitteln, wie sich das Nitromalonamid gegen konzentrierte Säuren verhält.

Erwärmt man das Nitromalonamid mit konzentrierter Salzsäure im Wasserbade (1 *g* mit 5 cm^3 HCl 1·15), so tritt unter starker Gasentwicklung im Verlaufe von ungefähr einer Stunde vollständige Lösung des Nitromalonamids ein. Um die Natur des sich entwickelnden Gases kennen zu lernen, wurde die Reaktion auch im geschlossenen Rohr bei 100° vorgenommen und das beim Öffnen des Rohres unter starkem Drucke austretende Gas aufgefangen. Es erwies sich als Kohlensäure. Die Reaktionsflüssigkeit wurde mit Wasser verdünnt, im Dampfstrome destilliert und die Destillate partienweise aufgefangen. Dieselben waren von Salzsäure so gut wie frei, reagierten aber stark sauer, reduzierten energisch Silbernitrat und Quecksilberchlorid und ergaben nach Neutralisation mit Natronlauge

[1] Berl. Ber. IX. 784.

[2] Lieb. Ann. *280*, 328.

und Eindampfen einen aus ameisensaurem Natrium bestehenden Rückstand. Die Ameisensäure wurde, abgesehen von ihrem Reduktionsvermögen gegenüber Silber- und Quecksilbersalzen, durch die Reaktion mit neutralem Eisenchlorid, Quecksilberoxydulnitrat und durch die Kohlenoxydreaktion unzweifelhaft identifiziert.

Der Destillationsrückstand wurde abgedampft und der von organischer Substanz nahezu frei befundene Trockenrückstand mit absolutem Alkohol ausgezogen. Der hiebei unlöslich gebliebene Anteil erwies sich als Chlorammonium; aus der alkoholischen Lösung schied sich nach starkem Einengen salzsaures Hydroxylamin, mit etwas Chlorammonium vermengt, ab. Das Hydroxylamin wurde durch sein Reduktionsvermögen gegen Fehling'sche Lösung, sowie nach der von Viktor Meyer[1] angegebenen Methode als Benzophenoxim identifiziert, indem ein Teil der blätterigen Kristalle mit der dreifachen Menge Benzophenon und etwas Alkohol im geschlossenen Rohre durch 4 Stunden auf 100° erhitzt, der Rohrinhalt mit Wasser verdünnt, mit Kalilauge stark alkalisch gemacht, von unzersetztem Benzophenon abgesaugt und das Filtrat mit Schwefelsäure angesäuert wurde. Die hiebei erhaltene Fällung zeigte nach dem Umkristallisieren einen Schmelzpunkt von 142° und erwies sich dadurch sowie nach seinen Löslichkeitseigenschaften als Benzophenoxim.

Die Spaltung wurde auch quantitativ verfolgt. Die Menge des gebildeten Hydroxylamins wurde nach der Methode von Schwarz durch Titration eines aliquoten Teils mit Jodlösung bestimmt und hiebei 22·88% statt 22·47% gefunden. Die durch Destillation im Dampfstrome isolierte Ameisensäure betrug 26·3% des Ausgangsmaterials (berechnet 31·3% für ein Molekül CH_2O_2) und die bei der Zersetzung entwickelte Kohlensäure wurde in genäherter Bestimmung zu 53·2% gefunden (berechnet 59·9% für 2 Moleküle CO_2).

Die Spaltung verläuft somit nahezu quantitativ nach der Gleichung

---

[1] Berl. Ber., *23*, 3528.

$$\begin{array}{l} CONH_2 \\ | \\ CHNO_2 + 3\,H_2O = 2\,CO_2 + 2\,NH_3 + H_2CO_2 + NH_2OH \\ | \\ CONH_2. \end{array}$$

Nach derselben könnte man vermuten, daß zunächst nach Abspaltung zweier Moleküle Kohlensäure Nitromethan gebildet werde, welches dann die bekannte hydrolytische Zersetzung in Ameisensäure und Hydroxylamin erfahren würde. Der rasche und glatte Zerfall in diese Produkte, der sowohl dem Nitromalonamid als dessen erstem durch Einwirkung von Alkalien erhaltenen Abbauderivate (p. 705) eigen ist, macht aber die intermediäre Bildung von Nitromethan (das übrigens als solches nie nachgewiesen ward) nicht sehr wahrscheinlich. Es sei in dieser Hinsicht auf die Erörterungen p. 721 hingewiesen, welche sich auf die Spaltung des erwähnten Abbauproduktes beziehen und die auch auf das Nitromalonamid selbst anwendbar sind.

2. Einwirkung von Brom auf Nitromalonamid.

Gibt man zu Nitromalonamid, das in Wasser aufgeschlämmt ist, Bromwasser, so tritt unter Lösung des Nitromalonamids sehr rasch Absorption des Broms, und zwar so lange ein, bis auf ein Molekül Nitromalonamid gerade 2 Atome Brom zugesetzt sind. Fährt man mit dem Zusatze von Brom fort, so wird dies auch bei längerem Stehen nicht mehr aufgenommen. Läßt man die bromierte Lösung im Vakuum freiwillig über Schwefelsäure und Kalk auf etwa ein Drittel des Volums eindunsten, so scheiden sich große farblose Nadeln ab. Beim völligen Verdunsten der Mutterlauge tritt selbst im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur Zersetzung unter Bromabspaltung und Rückbildung von Nitromalonamid ein.

In besserer Ausbeute und auf weniger umständliche Weise erhält man den Körper, wenn man dem mit Wasser zu Brei gerührten Nitromalonamid in einem Stöpselglase etwas mehr als die berechnete Menge Brom zusetzt, unter wiederholtem kräftigen Schütteln einige Zeit stehen läßt, dann scharf absaugt und die abgepreßte Masse aus nicht zu wenigem heißen, konzentrierten Alkohol umkristallisiert.

Dieser Körper erweist sich in Aceton und Methylalkohol sehr leicht löslich, schwieriger in kaltem Wasser und Äthylalkohol, noch schwieriger in Benzol, Chloroform und Äther und unlöslich in Ligroin. Aus heißem Wasser und Alkohol kristallisiert er in meist sternförmig gruppierten, weißen Nadeln; aus siedendem Benzol in äußerst feinen, verfilzten Nädelchen. Er schmilzt glatt und ohne Zersetzung bei 131 bis 132°; bei wiederholtem Umkristallisieren ändert sich der Schmelzpunkt nicht.

In seiner Zusammensetzung entspricht der Körper einem Monobromsubstitutionsprodukte des Nitromalonamids. Im Vakuum bleibt er gewichtskonstant, und es ergeben:

0·2167 *g* mit Kalk geglüht, 0·1789 *g* AgBr.

	Gefunden	Berechnet für $C_3H_4O_4N_3Br$
Br.....	35·19	35·36

Dieses Bromderivat erwies sich als sehr labile Verbindung. Man kann es zwar bei sehr schnellem Arbeiten und nicht zu konzentrierten Lösungen aus siedendem Wasser umkristallisieren; kocht man aber durch einige Minuten, so tritt tieferer Zerfall ein und mit den Wasserdämpfen verflüchtigt sich bromiertes Nitromethan. Der gleiche Zerfall wird auch durch Alkalien in konzentrierter Lösung bewirkt.

Dem Körper können nach seiner zu vermutenden Konstitution

$$\begin{array}{l} CONH_2 \\ | \\ CBrNO_2 \\ | \\ CONH_2 \end{array}$$

saure Eigenschaften nicht zukommen. Sein Verhalten scheint aber damit in Widerspruch zu stehen. Verreibt man ihn nämlich mit Wasser und setzt sehr verdünnte Alkalien zu, so tritt rasch Lösung ein und aus der wässerigen Lösung wird durch Silbernitrat ein weißes Salz gefällt, während die nicht alkalisierte wässerige Lösung keine Fällung gibt. Der Vorgang sieht auf das täuschendste einer Salzbildung gleich. Durch die

nachstehenden Versuche wurde jedoch ermittelt, daß dieselbe kein primärer Vorgang, sondern die Folge einer eigentümlichen Spaltung des Körpers ist.

a) Es wurde ein Molekül des Bromderivates in Wasser gelöst, mit einem halben Molekül verdünnten Ammoniaks und darauf mit ungefähr $1^3/_4$ Molekülen Silbernitrat versetzt. Es begann sich sofort ein feiner weißer Niederschlag abzuscheiden, der nach 90 Minuten langem Stehen abgesaugt und gewaschen wurde. Das Filtrat schied bei längerem Stehen noch weiter geringe Mengen eines weißen kristallinischen Pulvers ab. Die im Vakuum gewichtskonstante Substanz *a* wurde analysiert.

b) Es wurde ein Molekül Bromderivat in wässeriger Lösung mit $^9/_{10}$ Molekülen verdünnter Kalilauge versetzt, mit einem Molekül Silbernitrat gefällt, der Niederschlag nach 15 Minuten abgesaugt, gewaschen und die im Vakuum bis zu konstantem Gewicht getrocknete Substanz *b* analysiert.

Von der Substanz *a* lieferten:
0·2370 *g*: 0·2354 *g* AgBr.
0·1975 *g* bei 16·6° und 728·9 *mm*: 22·35: *cm*³ N.

Von der Substanz *b* lieferten:
0·2138 *g*: 0·2107 *g* AgBr.
0·2022 *g* bei 15·45° und 729·8 *mm*: 23·15 *cm*³ N.

	Gefunden	
	Substanz *a*	Substanz *b*
Ag	57·06	56·61
N	12·63	12·87

Obwohl somit unter verschiedenen Bedingungen Salze von nahezu gleicher Zusammensetzung erhalten wurden, schien deren Einheitlichkeit doch zweifelhaft, da sich aus den Mittelzahlen der Analysen als einfachstes Verhältnis von $\frac{Ag}{N}$ leich $\frac{4}{7}$ berechnet. Die Elementaranalyse, welche mit Substanz *b* ausgeführt wurde, führte gleichfalls auf sehr komplexe Formeln.

Es ergaben von der im Vakuum gewichtskonstanten Substanz:

0·2121 *g* 0·0847 *g* CO_2 und 0·01297 *g* H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $Ag_4C_7H_5O_9N_7$
C	10·89	11·01
H	0·68	0·66
N	12·87	12·88
Ag	56·61	56·58

Aus den Analysenzahlen berechnet sich zwar das Verhältnis von $\frac{C}{N}$ genau wie $\frac{1}{1}$ und die aus dem einfachsten Formelausdruck berechneten Prozentzahlen stimmen sehr gut mit den gefundenen überein. Und doch ist die Bildung einer so komplexen Verbindung immerhin sehr unwahrscheinlich. Auch deutet der Umstand, daß sich ein Teil der Silberverbindung in verdünnter Salpetersäure leicht, der andere unter schwacher Gasentwicklung schwierig löst, sowie die Auffindung einer silberärmeren Fällung auf ein Gemenge hin. Bei fraktionierter Fällung einer größeren Menge mit Silbernitrat wurde nämlich in einer der späteren Fraktionen ein Salz mit bloß 45·76% Ag erhalten.

Es konnte mit einiger Sicherheit die isolierte Silberverbindung als ein Gemenge der Silbersalze von Cyansäure und Nitromalonamid nachgewiesen werden. Bei Zerlegung mit etwas weniger als der theoretischen Menge Salzsäure wurde stets nur Nitromalonamid isoliert, und zwar bei den Fraktionen mit niederem Silbergehalt mehr als bei denen mit höherem. Da das Kohlenstoff-Stickstoffverhältnis beim Nitromalonamid ebenso wie bei dem Gemenge $\frac{1}{1}$ ist, so darf mit einiger Wahrscheinlichkeit auch für den zweiten Bestandteil das gleiche Verhältnis vermutet werden. Seine Isolierung durch Zerlegung des Silbersalzes gelang jedoch niemals. Diese Tatsache im Verein mit der bei der Lösung in verdünnter Salpetersäure gemachten Beobachtung, daß sich ein Teil leicht, der

andere schwierig löst, läßt die Anwesenheit von cyansaurem Silber vermuten, und in der Tat stimmen die gefundenen Analysenzahlen nahezu auf ein Gemenge der Silbersalze von 3 Molekülen Nitromalonamid und 5 Molekülen Cyansäure; auch eine andere Beobachtung spricht noch für die Bildung von Cyansäure.

Das Auftreten von Nitromalonamid neben Cyansäure bei der Spaltung des Bromderivates kann nur durch eine sekundäre Reaktion erklärt werden, es wäre denn, daß dem letzteren ein höheres Molekulargewicht zukäme. Es wurden deshalb in mehreren Lösungsmitteln Molekulargewichtsbestimmungen ausgeführt, die mit einiger Wahrscheinlichkeit für die einfache Formel $C_3H_4O_4N_3Br$ sprechen. Die kryoskopische Bestimmung in Eisessig ergab den normalen Wert, die Siedemethode in Äther und Alkohol ergab etwas zu hohe Werte, die aber doch dem einfachen Molekulargewicht näher liegen als dem doppelten.

Bestimmung in Eisessig:

0·56prozentige Lösung,[1] Depression 0·108°,
Molekulargewicht 202
1·85prozentige Lösung, Depression 0·309°,
Molekulargewicht 233
Mittel...217·5

Bestimmung in Äther:

0·977prozentige Lösung, Siedepunktserhöhung 0·071°,
Molekulargewicht.....280

Bestimmung in absolutem Alkohol:

5·15prozentige Lösung, Siedepunktserhöhung 0·227°,
Molekulargewicht etwa[2].....290
» » berechnet..226

Bei der Bestimmung in ätherischer Lösung wurde die Substanz in geringem Überschusse zugesetzt und die in Lösung gegangene Menge in einem aliquoten Teile bestimmt.

[1] Die Prozentangaben beziehen sich stets auf 100 Teile Lösungsmittel.
[2] Vgl. die folgenden Ausführungen.

Die durch die obigen Versuche nachgewiesene Spaltung, welche das Bromderivat erleidet, konnte in befriedigender Weise durch sein Verhalten in alkoholischer Lösung aufgeklärt werden. Der Körper läßt sich aus siedendem Alkohol zwar ohne Zersetzung umkristallisieren und man kann die absolut alkoholische Lösung auch einige Zeit kochen, ohne daß sich eine Zersetzung bemerkbar machte. In Gegenwart gewisser Stoffe (wie freie Alkalien, Natriumacetat) tritt aber selbst bei sehr geringen Mengen der letzteren eine Spaltung ein, die sich bei der Molekulargewichtsbestimmung durch eine relativ rasche Erhöhung des Siedepunktes verrät.

Die folgenden Tabellen enthalten die Ergebnisse zweier darauf bezüglicher Versuche. Im Falle *A* wurde die Erhöhung an einer 5·154prozentigen, absolut alkoholischen Lösung ohne Zusatz beobachtet. Im Falle *B* wurden einer 4·87prozentigen Lösung, nachdem durch 2 Minuten langes Kochen der Körper vollständig in Lösung gegangen war, 3 Moleküle Natriumacetat auf 100 Moleküle Bromderivat zugesetzt. Die Siedepunktserhöhungen sind in beiden Fällen in Molekulargewichte umgerechnet.

A.

Siededauer in Minuten	Berechnetes Molekulargewicht
4	283
5	280
6	277
7	270
12	264
14	263
konstant	

B.

Siededauer nach Zugabe des Na Ac	Berechnetes Molekulargewicht
2	215
4	202
6	188
8	181
12	170
16	165
32	156
konstant	

Es ist bemerkenswert, daß im Falle *A* nach 24 Minuten langem Sieden auf Zusatz von Natriumacetat keine nennenswerte Siedepunktserhöhung eintrat. Es deutet dies darauf hin,

daß schon durch anhaltendes Kochen der reinen alkoholischen Lösung an sich irgendwelche Veränderungen bewirkt werden. Aus diesem Grunde dürfen wir auch das aus der konstant bleibenden Siedepunktserhöhung sich berechnende Molekulargewicht von 263 nicht dem ursprünglichen Körper zuteilen, vielmehr scheint demselben, wie man aus dem ungefähren Verlaufe bei Versuch *A* entnehmen kann, etwa 290 zu entsprechen, somit annäherungsweise die bei Anwendung von Äther gefundene Zahl.

In Gegenwart des katalytisch wirkenden Natriumacetats ergibt sich als schließliches Molekulargewicht 156 (Versuch *B*). In einem anderen Versuche wurde 159 gefunden. Es entspricht dies ziemlich genau einer Dissoziation zweier Moleküle von 226 in 3 Moleküle.

In Übereinstimmung damit stehen die bei der Isolierung der Spaltungsprodukte gemachten Wahrnehmungen. Erhitzt man die alkoholische Lösung des Bromderivates im geschlossenen Rohr für sich durch etwa eine halbe Stunde oder mit einer Spur Natriumacetat oder Alkali einige Minuten, so scheiden sich beim Erkalten die schwerlöslichen kristallinischen Blättchen des Nitromalonamids ab. Die Menge desselben entspricht ungefähr einem Molekül, bezogen auf 2 Moleküle Bromderivat. Als zweites Spaltungsprodukt wurde das p. 723 beschriebene Dibromsubstitutionsprodukt des Nitroacetamids isoliert, das bei nicht zu langem Erhitzen gleichfalls in einer der theoretischen angenäherten Menge erhalten wird. Endlich wurde noch ein drittes Produkt aufgefunden, das nach seinen Löslichkeitseigenschaften und seinem Schmelzpunkte von 186° aller Wahrscheinlichkeit nach mit Allophansäureester identisch ist. Die erhaltenen Mengen waren zu einer Analyse leider unzureichend.

Das Auftreten dieser Produkte ist nur verständlich, wenn wir annehmen, daß zunächst ein Molekül des Bromderivates nter Bildung von Cyansäure zerfällt (I) und daß das interediär entstandene Monobromnitroacetamid (siehe p. 726) sich it einem zweiten Molekül des Bromderivates zu Nitromalonmid und Dibromnitroacetamid umsetzt (II). Bei der zuerst eschriebenen Spaltung in wässeriger Lösung wird die gebildete

Cyansäure als Silbersalz gemeinschaftlich mit dem des Nitromalonamids ausgefällt, während bei der Spaltung in alkoholischer Lösung sich die Cyansäure, insoweit sie nicht sofort zerfällt, mit dem Alkohol unter Bildung von Allophansäureester (III), möglicherweise auch von Urethan umsetzt.

I. $$\begin{matrix}CONH_2\\CONH_2\end{matrix}\!\!>\!CBrNO_2 = \begin{matrix}CONH_2\\|\\CHBrNO_2\end{matrix} + CNOH$$

II. $$\begin{matrix}CONH_2\\CONH_2\end{matrix}\!\!>\!CBrNO_2 + \begin{matrix}CONH_2\\|\\CHBrNO_2\end{matrix} =$$

$$= \begin{matrix}CONH_2\\CONH_2\end{matrix}\!\!>\!CHNO_2 + \begin{matrix}CONH_2\\|\\CBr_2NO_2\end{matrix}$$

III. $$2\,CNOH + C_2H_5OH = CO\!<\!\begin{matrix}NH_2\\NHCO_2C_2H_5\end{matrix}$$

Nach den bei der Isolierung der Spaltungsprodukte gemachten Beobachtungen dürfte in alkoholischer Lösung wohl der größte Teil der gebildeten Cyansäure zerfallen. Daß trotzdem bei der Siedemethode in Anwesenheit von Spuren von Natriumacetat die der obigen Gleichung entsprechende Siedepunktserhöhung gefunden wurde, dürfte seinen Grund in sekundären Zersetzungen des gebildeten Dibromnitroacetamids finden (vgl. p. 724).

Eine Verifizierung der zur Erklärung der definitiven Spaltungsprodukte angenommenen Reaktionsgleichung (II) soll durchgeführt werden, sobald das bereits auf anderem Wege erhaltene Monobromnitroacetamid (siehe p. 726) in genügender Menge zur Verfügung steht. Sollte sich dieses unter den angeführten Bedingungen mit dem Bromnitromalonamid aber nicht in der gedachten Weise umsetzen, so müssen wir für dieses eine andere Konstitution unter Zugrundelegung eines höheren Molekulargewichtes annehmen. Die normalen Zahlen bei Anwendung von Eisessig wären dann durch eine in diesem Lösungsmittel eingetretene Dissoziation zu erklären.

3. Einwirkung von Ammoniak auf den Nitromalonester.

Die einzige Möglichkeit, zu dem Nitromalonamid auf anderem als dem bisherigen Wege zu gelangen und dadurch einen Beitrag zur Lösung seiner Konstitutionsfrage zu liefern, liegt in der nachträglichen Einführung der Amidogruppen in die bereits nitrierte Malonsäure. Die letztere ist als solche nicht beständig, sondern nur in ihren Estern bekannt, auf die Franchimont und Klobbie[1] anläßlich ihrer eingehenden Untersuchung über die Einwirkung der »reellen« Salpetersäure auf aliphatische Körper gestoßen sind. Durch die nachstehenden Versuche wird der Nachweis erbracht, daß der nitrierte Malonester gegen Ammoniak sehr resistent ist und mit dem Eintritt bloß einer Amidogruppe schon eine Eliminierung der zweiten äthylierten Carboxylgruppe verbunden ist im Sinne der Gleichung

$$\begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ | \\ CHNO_2 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array} + 2\,NH_3 = \begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ | \\ NH_2 \end{array} + \begin{array}{l} CH_2NO_2 \\ | \\ CONH_2 \end{array} + C_2H_5OH.$$

Behufs Darstellung des Ausgangsmaterials wurde zunächst in der von den obigen Autoren angegebenen Weise verfahren. Beläßt man die Mischung des auf $-14°$ abgekühlten Malonesters und der ebenso gekühlten allmählich zugesetzten Salpetersäure vom spezifischen Gewichte 1·52 in der Kälte, so wird in der von den Autoren angegebenen Zeit von einer halben Stunde nur ein geringer Anteil, etwa 10 bis 15% nitriert, andrerseits tritt beim Stehen bei gewöhnlicher Temperatur bald eine tiefergehende Einwirkung der Salpetersäure unter erheblicher Erwärmung ein. Es erwies sich als vorteilhaft, die Reaktionsdauer bedeutend auszudehnen (auf etwa $1^1/_2$ bis 2 Stunden) und das Reaktionsgemisch bei gewöhnlicher Temperatur immer so lange stehen zu lassen, bis Erwärmung eintritt. Kühlt man dann jedesmal rasch durch kurze Zeit in der Kältemischung ab, so gelingt es, ungefähr

[1] Recueil des travaux chimiques, VIII, 283 f.

60% des Malonesters zu nitrieren. Zur Isolierung des nitrierten Produktes wurde die Lösung zu etwas mehr als der berechneten Menge Natriumbicarbonat, das mit Wasser aufgeschlämmt und in der Kältemischung gut gekühlt war, allmählich zugegeben, der unveränderte Malonester mit Äther ausgeschüttelt, mit verdünnter kalter Schwefelsäure angesäuert und die saure Lösung mit Äther extrahiert. Zur direkten Gewinnung des Ammoniumsalzes wurde die ätherische Lösung mit absolut alkoholischem Ammoniak versetzt, wobei ein aus feinen, flimmernden, goldbronzeartig glänzenden Blättchen bestehender Niederschlag ausfiel. Derselbe wurde scharf abgesaugt und mit Äther gewaschen.

Er ist in Wasser sehr leicht, in Alkohol schwieriger mit gelber Farbe löslich, in Äther fast unlöslich. Aus siedendem absoluten Alkohol umkristallisiert, bildet er gelblichweiße fettglänzende Schuppen von sechseckigen Tafeln, die beim Erhitzen unter Zersetzung, jedoch ziemlich scharf bei 152 bis 153° schmelzen. Säuert man die wässerige Lösung an, so scheidet sich der freie Nitroester in öligen Tropfen aus.

Von der im Vakuum bis zu konstantem Gewichte getrockneten Substanz lieferten:

0·2125 g: 0·2948 *g* CO_2 und 0·1145 *g* H_2O.
0·2409 *g* bei 18·6° und 732·2 *mm*: 28 cm^3 N.

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_{14}O_6N_2$
C	37·84	37·81
H	5·99	6·35
N	12·92	12·64

Die gefundenen Zahlen entsprechen somit vollkommen denen eines Ammoniumsalzes des Nitromalonesters.

Es wurde nun die Einführung der Amidogruppen durch Einwirkung wässerigen und alkoholischen Ammoniaks bei gewöhnlicher Temperatur und im geschlossenen Rohr bei 100° versucht. Es sei gleich bemerkt, daß in keinem Falle di Bildung von Nitromalonamid beobachtet werden konnte. Be gewöhnlicher Temperatur bemerkt man selbst bei mehrtägigen Stehen mit wässerigem oder alkoholischem Ammoniak überhaup

keine Einwirkung, und selbst bei 100° bleibt in Gegenwart der 15- bis 20fachen Menge konzentrierten wässerigen Ammoniaks innerhalb 30 bis 45 Minuten der größte Teil unangegriffen. Diese große Resistenz ist sehr bemerkenswert, da der Malonester, wie bekannt, mit wässerigem Ammoniak sehr leicht reagiert. Es liegt darin eine gewisse Analogie zu dem Verhalten der alkylierten Malonester. Wie ich anläßlich des Studiums der alkylierten Malonamide bereits vor einigen Jahren wahrgenommen habe, ist der Eintritt von Alkylgruppen in den Malonester von sehr großem Einflusse auf die Geschwindigkeit der Umsetzung mit Ammoniak. Es steigt die Resistenz der Ester mit dem Gewichte der Alkylgruppe oder der Alkylgruppen, welche die Methylenwasserstoffe substituieren, und zwar ist der Dialkylester wesentlich resistenter als der isomere Monoalkylester. Eine ausreichende Erklärung für diese Tatsache ist noch ausständig; da andere strukturelle Erwägungen dabei so gut wie ausgeschlossen sind, können wir nur die sterische Anordnung der Atomgruppen, durch welche vielleicht eine schützende Wirkung ausgeübt wird, als eine der Ursachen annehmen, welche die Reaktionsgeschwindigkeit so erheblich verringert. Vielleicht liegen in unserem speziellen Falle ähnliche Verhältnisse vor, indem die mit Ammoniak abgesättigte Isonitrogruppe eine solche schützende Wirkung auf die beiden in die Carboxylgruppen eingetretenen Äthyle ausübt. Immerhin sind aber in diesem Falle auch noch strukturelle Einflüsse sehr wohl denkbar.

Dehnt man die Einwirkung wässerigen oder alkoholischen Ammoniaks auf den Nitroester so lange aus, bis er in wahrnehmbarer Menge angegriffen wird, so tritt gleichzeitig eine Spaltung desselben ein. Da als Hauptreaktionsprodukt ein Körper isoliert wurde, der auch bei der Einwirkung von Ammoniak auf Nitromalonamid gebildet wird, so wurden die Versuchsbedingnngen so gewählt, daß sie die Isolierung auch geringer Mengen von Nitromalonamid ermöglichen sollten.

Zu dem Zwecke wurde ein Teil des Ammoniumsalzes des Nitroesters mit 10 Teilen absolut alkoholischen Ammoniaks in geschlossenen Rohr auf 100° erhitzt, der Rohrinhalt nach einer halbstündiger Einwirkungsdauer gut gekühlt, die aus-

geschiedenen Kristallisationen abgesaugt und das Filtrat weiter erhitzt. Selbst nach dreistündigem Erhitzen war noch ein erheblicher Anteil unzersetzten Nitroesters vorhanden. Die einzelnen Kristallisationen waren völlig gleichartig, hatten einen ziemlich glatten Zersetzungspunkt von 145 bis 146°, nach dem Umkristallisieren 146 bis 147° und erwiesen sich in jeder Hinsicht als identisch mit dem p. 708 beschriebenen Spaltungsprodukte des Nitromalonamids. Zur Identifizierung wurde auch das charakteristische Silbersalz hergestellt und analysiert (Präparat *a*). Nitromalonamid, welches (wegen seiner Schwerlöslichkeit in Wasser) durch Zersetzung der erhaltenen Produkte mit verdünnter Schwefelsäure auf das sicherste hätte nachgewiesen werden können, war weder in den Kristallisationen noch in der Mutterlauge auffindbar.

Zu dem gleichen Resultate führte die Umsetzung mit konzentriertem wässerigen Ammoniak, das man in zehnfacher Menge auf das Ammoniumsalz des Nitroesters im geschlossenen Rohr bei 100° einwirken ließ. Auch hier war nach dreistündigem Erhitzen ein nicht unerheblicher Teil des Esters noch unzersetzt. Zur Isolierung des Reaktionsproduktes wurde der Rohrinhalt bei gelinder Wärme eingedampft, der Rückstand mit absolutem Alkohol unter Zusatz von etwas alkoholischem Ammoniak verrieben, scharf abgesaugt und mit etwas Alkohol gewaschen. Er erwies sich als identisch mit dem durch alkoholisches Ammoniak erhaltenen Produkte und wurde wie dieses in das Silbersalz überführt (Präparat *b*).

Von den im Vakuum bis zu konstantem Gewichte getrockneten Substanzen ergaben:

Präparat *a*: 0·1379 *g* 0·09332 *g* AgCl.
Präparat *b*: 0·1690 *g* 0·1147 *g* AgCl.

	Gefunden		Berechnet für $AgC_2H_3O_3N_2$
	Präparat *a*	Präparat *b*	
Ag.....	50·96	51·10	51·14

Um die Frage, ob die Spaltung des Nitromalonesters vor oder nach dem Eintritt der zweiten Amidogruppe in sein Molekül erfolge, völlig sicher zu entscheiden, wurde die Isolierung der weiteren, bei der Spaltung gebildeten Produkte

versucht. Es war ja bei der großen Resistenz des Nitroesters immerhin denkbar, daß die Bildung des Nitromalonamids um vieles langsamer vor sich geht als dessen weitere Spaltung. Ist aber seine Bildung der primäre Vorgang, so kann unter den gegebenen Bedingungen nur Harnstoff gebildet werden (siehe p. 711), während im entgegengesetzten Falle als erstes Spaltungsprodukt Äthylurethan zu erwarten war. Durch dessen tatsächliche Isolierung erscheint die obige Annahme bestätigt.

Für die Auffindung des Urethans liegen die Umstände bei der Einwirkung von wässerigem Ammoniak bei höherer Temperatur sehr ungünstig, da Urethan bei längerem Erhitzen mit wässerigem Ammoniak vollständig in Harnstoff übergeht. In der Tat konnte unter diesen Bedingungen, neben unverändertem Nitroester, nur Harnstoff isoliert werden, der durch seine Löslichkeitseigenschaften, seine Reaktion mit Quecksilbernitrat, Salpetersäure und Oxalsäure, sowie den Zersetzungspunkt seines Nitrates identifiziert wurde. Wohl aber ließ sich bei der Einwirkung alkoholischen Ammoniaks die Bildung von Urethan konstatieren. Nach zweistündigem Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 100° wurde der Rohrinhalt gut abgekühlt, von den in Alkohol schwer löslichen Produkten abgesaugt, die Mutterlauge eingedampft, der Rückstand in Wasser aufgenommen und unter Zusatz von etwas Ammoniak wiederholt mit Äther ausgeschüttelt. Der Äther hinterließ nach dem Verdunsten charakteristische weiße, strahlig prismatische Formen, die durch ihre Löslichkeitseigenschaften und den scharfen Schmelzpunkt von 49½ bis 50° (nach dem Umkristallisieren aus siedendem Benzol) sich als identisch mit Urethan erwiesen.

Die relativ leichte Abspaltbarkeit einer (äthylierten beziehungsweise amidierten) Carboxylgruppe bei der Einwirkung von Ammoniak hat der nitrierte Malonester mit dem nitrierten Malonamid gemeinsam, so daß es den Anschein hat, als ob durch Eintritt der Nitro- beziehungsweise Isonitrogruppe — das Vorhandensein der letzteren müssen wir ja bei den Ammonsalzen der genannten Verbindungen voraussetzen — eine der Carboxylgruppen sehr labil wird. Da bei der Amidierung des Nitroesters niemals das zu erwartende Zwischenprodukt, das Monamid des Nitromalonesters, gebildet wird, scheint der Amidierung die

Spaltung des Nitroesters voranzugehen und erst der intermediär gebildete Nitroessigester amidiert zu werden. Da es aber noch unentschieden ist, ob in diesem amidierten Produkte wirklich das Nitroacetamid vorliegt, bleibt auch obige Frage noch offen.

Von der Nitromalonsäure sind anderweitige Derivate nicht bekannt. Die Existenzfähigkeit ihres Chlorides ist wenig wahrscheinlich und es ist deshalb nahezu ausgeschlossen, auf synthetischem Wege die Konstitutionsfrage des Nitromalonamids zu lösen.

4. Spaltung des Nitromalonamids durch Alkalien.

Durch die Einwirkung von Alkalien gelang es, das Nitromalonamid sukzessive abzubauen, wobei sich die eine $CONH_2$-Gruppe als glatt abspaltbar erwies, während der Abtrennung der zweiten allem Anscheine nach die Bildung eines polymeren Zwischenproduktes vorangeht (vgl. p. 717). Von besonderem Interesse ist auch die Beobachtung, daß die erste $CONH_2$-Gruppe als Cyansäure auszutreten vermag, eine Spaltung, die bisher nur bei Amiden der Kohlensäure [1] und von mir noch bei der analogen Spaltung der Nitrosoverbindungen der Amide der alkylierten Malonsäure beobachtet wurde. Im letzteren Falle wird, wie in Abhandlung II näher ausgeführt werden wird, zunächst ein isomeres schwach saures Zwischenprodukt gebildet, in welchem man eine Isonitrosogruppe anzunehmen gezwungen ist, die mit einer Valenz an das mittelständige Kohlenatom, mit der zweiten in irgend einer Weise an eine der $CONH_2$-Gruppen gebunden sein muß. Die Frage, welche von diesen beiden Gruppen dadurch als Cyansäure leichter eliminierbar wird, sei vorläufig noch offen gelassen. Jedenfalls ist es aber naheliegend, auch beim Nitromalonamid in einer analogen strukturellen Beziehung der etwaigen Isonitrogruppe zu einer der $CONH_2$-Gruppen den Grund für die leichte und glatte Abspaltbarkeit eines Moleküls Cyansäure zu suchen. Die Frage, in welcher Weise sich die Amide jener mehrbasischen Säuren verhalten, die eine Carboxylgruppe leicht abspalten, ist aller-

[1] Emich, Monatshefte für Chemie, X, p. 321, daselbst auch Literaturnachweis.

dings noch nicht allgemein untersucht und es ist immerhin möglich, daß in der obigen Bildung von Cyansäure eine der ganzen Klasse eigentümliche Reaktion vorliegt. Ich hoffe übrigens, diesen Gegenstand bald in den Bereich meiner Untersuchung einbeziehen zu können. Die Tatsache jedoch, daß sowohl Malonamid als dessen Isonitrosoderivat mit Alkalien unter jenen Bedingungen, unter welchen Nitromalonamid leicht die obige Spaltung erfährt, entweder überhaupt ganz unangegriffen bleiben oder nur unter normaler Verseifung reagieren, scheint schon jetzt gegen das Typische der Reaktion zu sprechen.

Im folgenden werden die auf die Spaltung des Nitromalonamids bezüglichen Versuche sowie die mit dem hiebei erhaltenen Abbauprodukte durchgeführten Reaktionen beschrieben.

A. Einwirkung von Ammoniak auf das Nitromalonamid.

Wie p. 10 der Abhand. I, 1. Teil ausgeführt wurde, findet bei der Einwirkung von siedendem Wasser auf Nitromalonamid vorübergehend die Bildung seines Ammoniumsalzes statt. Um zu untersuchen, ob und inwieweit dieses an der Bildung des Derivates *A* beteiligt ist, wurde die Zersetzung des Nitromalonamids in siedender wässeriger Lösung bei Zusatz von NH_3 näher verfolgt.

Zu diesem Zwecke wurde ein Molekül Nitromalonamid durch $1^1/_2$ bis 2 Stunden mit 50 Teilen Wasser am Rückflußkühler gekocht und zwar unter Zusatz von *a)* einem Molekül beziehungsweise *b)* 25 Molekülen Ammoniak. Im Falle *a* verläuft die Zersetzung wie ohne Zusatz von Ammoniak und auch die Ausbeute des in Form des Kupfersalzes isolierten Isonitrosomalonamids und des schwer löslichen Derivates *B* war kaum verändert. Inwiefern wir trotzdem die indirekte Beteiligung des Ammoniumsalzes des Nitromalonamids bei der Umwandlung in den Isonitrosokörper annehmen dürfen, wurde in den einleitenden Zeilen p. 688 erwähnt.

Im Falle *b* traten dagegen wesentlich andere Erscheinungen auf. Die bei Zusatz des Ammoniaks entstehende schwache Gelbfärbung nimmt beim Kochen nicht zu. Bei mäßiger Einengung erhält man eine kaum nach Blausäure riechende, fast farblose

Lösung, die nicht das schwerlösliche, gelbbraune Derivat *B*, sondern eine reichliche, aus prismatischen Nadeln bestehende, weiße Kristallmasse abscheidet *(C)*. Nur wenn man die stark konzentrierte Lösung sehr lange Zeit auf dem Wasserbade beläßt, tritt Gelbfärbung unter Blausäureentwicklung auf. Die von der ersten Kristallisation abgetrennte Mutterlauge gibt beim Einengen im Vakuum noch eine zweite gleiche. Die Ausbeute ließ sich, nachdem die Zusammensetzung erkannt war, noch wesentlich erhöhen, indem die mit ungefähr dem gleichen Volumen absoluten Alkohols versetzte Mutterlauge mit alkoholischem Ammoniak bis zu dessen Vorwalten versetzt wurde.

Dieser isolierte Körper hat in Kristallform und Löslichkeit grosse Ähnlichkeit mit Malonamid, gibt aber mit Kupfersulfat und Kalilauge nicht die für dieses charakteristische Biuretreaktion. Er löst sich leicht in Wasser, sehr schwer in absolutem Alkohol, ist unlöslich in Äther, Benzol etc. und läßt sich vorteilhaft aus 60prozentigem Alkohol umkristallisieren, wobei schwacher Ammoniakgeruch auftritt. Der Körper schmilzt unter Zersetzung bei 146 bis 147°.

Von der im Vakuum gewichtskonstanten Substanz lieferten:

0·2012 *g* 0·1491 *g* CO_2 und 0·1000 *g* H_2O.
0·1672 *g* bei 16·5° und 723·6 *mm* 52·6 cm^3 N.

	Gefunden	Berechnet für $C_2H_7O_3N_3$
C.....	20·21	19·82
H	5·52	5·82
N	34·88	34·76

Die wässerige Lösung dieses Körpers gibt mit Silbernitrat und Bleiacetat Fällungen von mikroskopischen, prismatischen Nadeln; mit Kupferacetat hellgrüne, morgensternartige Drusen, Ferro- und Ferrisalze liefern amorphe, gelblichbraune Fällungen. Die Silberverbindung verpufft lebhaft beim Erhitzen.

Nach der Analyse des im Vakuum gewichtskonstanten Silbersalzes berechnet sich das Atomverhältnis $\frac{Ag}{N} = \frac{1}{2}$ und als

einfachste Molekularformel das Silbersalz einer einbasischen Säure $C_2H_4O_3N_2$. Es lieferten:

0·1999 *g* Substanz 0·1355 *g* AgCl.
0·2239 *g* Substanz bei 16·3° und 722·5 *mm* 27·3 cm^3 N.

	Gefunden	Berechnet für $AgC_2H_3O_3N_2$
Ag	51·05	51·14
N.....	13·50	13·30

Im vorbeschriebenen Reaktionsprodukte liegt daher das Ammoniumsalz dieser Säure $(NH_4)C_2H_3O_3N_2$ vor.

Die freie Säure wurde durch Umsetzung des in Wasser aufgeschlämmten Silbersalzes mit etwas weniger als der berechneten Menge Salzsäure und Einengung im Vakuum erhalten. Sie bildet eine in strahligen Formen kristallisierende, weiße Substanz, die in Wasser, Methyl- und Äthylalkohol und in Aceton ziemlich leicht, in Chloroform, Äther und Benzol schwieriger löslich ist. Nach dem Umkristallisieren aus siedendem Benzol, wobei man den Körper in feinen Nädelchen erhält, steigt der anfängliche Zersetzungspunkt von 94° auf 97 bis 98°. Die Zusammensetzung der im Vakuum gewichtskonstanten Substanz entspricht gut der sich aus den Salzen ableitenden freien Verbindung.

Es ergaben:

0·2028 *g* Substanz 0·1755 *g* CO_2 und 0·0636 *g* H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $C_2H_4O_3N_2$
C	23·60	23·07
H	3·98	3·88

Der aus der Silberverbindung erhaltene Körper *(C)* ingiert so wie seine Muttersubstanz (Nitromalonamid) als einasische Säure, jedoch ist seine saure Natur wenig ausgeprägt, ndem er wohl mit Acetaten, nicht aber mit mineralsauren alzen die betreffenden schwer löslichen Verbindungen liefert. ber seine Leitfähigkeit wird gemeinsam mit der des Nitro-

malonamids und einiger anderer Präparate berichtet werden. Da die kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung in Eisessig die Zahlen 112·6 beziehungsweise 126·2 ergab, so kommt dem Körper die einfachste Formel (Molekulargewicht = 104·1) zu.

Zur Erklärung seiner Bildungsweise waren deshalb zunächst zwei Reaktionen in Betracht zu ziehen. Entweder treten 2 Moleküle Nitromalonamid unter Addition von einem Molekül Wasser zur Bildung von 3 Molekülen des fraglichen Körpers zusammen oder es wird direkt eine der angenommenen $CONH_2$-Gruppen abgespalten. Man durfte im letzteren Falle erwarten, daß diese unter Aufnahme von einem Molekül Wasser als Kohlensäure austreten würde:

1. $2\,C_3H_5O_4N_3 + H_2O = 3C_2H_4O_3N_2$
2. $C_3H_5O_4N_3 + H_2O = C_2H_4O_3N_2 + CO_2 + NH_3$.

Um die Abspaltung von Kohlensäure quantitativ zu verfolgen, wurde eine bestimmte Menge Nitromalonamid mit verdünntem Ammoniak unter den p. 707 angegebenen Bedingungen am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt, wobei dieser mit einem Barytwasser enthaltenden Absorptionsgefäß verbunden war. Nachdem innerhalb zweier Stunden keine Abscheidung von Baryumcarbonat eingetreten war, wurde im Dampfstrom abdestilliert und die Destillate von 10 zu 10 Minuten getrennt in Barytwasser aufgefangen. Das erste Destillat enthielt starke Spuren von Kohlensäure, die folgenden geringere, ohne daß aber selbst nach halbstündiger Destillation die Kohlensäurebildung völlig aufgehört hätte. Ihre Menge stand jedoch in keinem Verhältnis zur Ausbeute des Spaltungsproduktes (p. 707) und ihre fortdauernde schwache Entwicklung läßt auf sekundäre Reaktionen schließen, durch die sie gebildet wird.

Mit diesem negativen Befunde stimmte auch die Ausbeute an fixen Reaktionsprodukten, welche zu 120·5% des Ausgangsmaterials ermittelt wurde, während die Reaktionsgleichung I bloß 82·2% erfordert. Andrerseits blieb aber die Ausbeute weit hinter der nach Gleichung I erforderten zurück. Es mußten demnach bei der Spaltung noch andere fixe Reaktionsprodukte entstanden sein. Zur Ermittlung dessen wurde die Mutterlauge

des p. 708 erwähnten Ammoniumsalzes zu seiner möglichst vollständigen Abscheidung nach starkem Einengen mit absolut alkoholischem Ammoniak gefällt und das Filtrat in gleicher Weise dreimal behandelt. Die erhaltenen Fällungen erwiesen sich als identisch mit der ersten Kristallisation. Nachdem die letzte Mutterlauge keine Fällung mehr ergab, wurde sie eingedunstet, der Rückstand mit siedendem Alkohol extrahiert und kristallisieren gelassen. Der hiebei ungelöste Rückstand und die erste Kristallisation *(a)* erwiesen sich durch ihren Schmelzpunkt und den gefundenen Silbergehalt der aus ihnen erhaltenen Silberverbindung (50·16% Ag) gleichfalls als der Körper *(C)*. Dagegen lieferte die Mutterlauge von *(a)* nach starkem Einengen eine Kristallisation *(b)*, die mit Silbernitrat keine Fällung mehr gab und glatt bei 130 bis 132° schmolz. Im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, ergaben hievon:

0·2294 *g* Substanz 0·1731 *g* CO_2 und 0·1310 *g* H_2O.
0·1159 *g* Substanz bei 19·75° und 728·9 *mm*: 49·4 cm^3 N.

	Gefunden	Berechnet für CH_4ON_2
C	20·50	19·96
H	6·39	6·70
N	46·92	46·72

Dieses zweite Spaltungsprodukt *(b)* hat sonach die Zusammensetzung des Harnstoffes, mit welchem es auch durch die Reaktion mit Salpetersäure, Oxalsäure, Quecksilbernitrat und auch die Biuretreaktion völlig identifiziert werden konnte. Die Bestimmung der Mengenverhältnisse der beiden Reaktionsprodukte, wobei der Harnstoff als Nitrat abgeschieden wurde, ergab 70% Ammoniumsalz und 37·2% Harnstoff, während die Reaktionsgleichung

$$C_3H_5O_4N_3 + 2\,NH_3 = NH_4(C_2H_3O_3N_2) + CON_2H_4$$

32·3 und 40·8% erfordert. Da die Menge des gesamten Reaktionsproduktes (120·5%) sehr nahe der nach der

vorstehenden Gleichung berechneten (123·1%) kommt, ist anzunehmen, daß die Spaltung unter den obigen Bedingungen nahezu quantitativ nach derselben verläuft. In der Tat konnten andere Reaktionsprodukte nicht aufgefunden werden.

B. **Einwirkung von Kalilauge auf das Nitromalonamid.** Der Umstand, daß bei der kalischen Spaltung des Nitrosomethylmalonamids Cyansäure nachgewiesen worden ist (worüber in Abhandlung II berichtet werden soll), veranlaßte die Untersuchung der Frage, ob Harnstoff primär gebildet oder nicht etwa erst durch Umsetzung von cyansaurem Ammonium entstünde. Zu dem Zwecke wurden zunächst die Bedingungen ermittelt, unter denen Nitromalonamid mit Kali die gleiche Säure abspaltet. Es zeigte sich bei 30 bis 45 Minuten langem Kochen von einem Teil Nitromalonamid in 10 Teilen Wasser mit 1·52 Teilen Kaliumhydroxyd, daß dies der Fall ist. Neutralisiert man die Lösung genau mit der dem Kali äquivalenten Schwefelsäure und läßt im Vakuum über Schwefelsäure eindunsten, so nimmt siedender absoluter Alkohol aus dem Rückstande die beschriebene Säure *(C)* auf, welche durch ihren Zersetzungspunkt, ihre Löslichkeit und durch die Zusammensetzung des Silbersalzes mit dem durch Spaltung mit Ammoniak erhaltenen Produkte identifiziert wurde. Um etwa gebildete Cyansäure nachzuweisen, wurde das Reaktionsprodukt einer in gleicher Weise durchgeführten Spaltung mit nur der halben Menge Schwefelsäure neutralisiert und hierauf in vier Fraktionen mit Silbernitrat gefällt. Die ersten beiden Fraktionen waren weiß, die letzten schwach gelblich gefärbt. Ihr Silbergehalt und ihre Menge betrug:

Fraktion Nummer	Menge in Prozenten des Ausgangsmaterials	Ag, Prozente
1	20	72·88
2	17	71·56
3	16	71·05
4	29	67·48

Die beiden ersten Fraktionen wurden gemeinschaftlich aus siedendem Wasser umkristallisiert, wobei das Silbersalz

in den für cyansaures Silber charakteristischen Nädelchen ausfiel, die auch den entsprechenden Silbergehalt zeigten. Im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, ergaben:

0·1936 *g* Substanz 0·1387 *g* Ag.

	Gefunden	Berechnet für AgCNO
Ag	71·62	71·98

In Anbetracht der gefundenen Ausbeuten geht somit die Spaltung mit Kali vorwiegend nach der Gleichung

$$C_3H_5O_4N_3 + 2\,KOH = C_2H_3O_3N_2K + KCNO + 2\,H_2O$$

vor sich. Es ist wohl anzunehmen, daß Ammoniak in gleichem Sinne wirkt und daß der isolierte Harnstoff nur als Umwandlungsprodukt primär gebildeten cyansauren Ammoniums auftritt.

Legen wir für das Nitromalonamid die bisher angenommene Konstitution zu Grunde, so ist dem Spaltungsprodukte *(C)* im Sinne der Gleichung

$$H-C(CONH_2)_2-NO_2 = H_2C(CONH_2)-NO_2 + CNOH$$

die Konstitution eines Nitroacetamides zuzuteilen. Dieselbe ist zwar nach dem gegenwärtigen Stande der Untersuchung noch in mehrfacher Hinsicht zweifelhaft, es sei aber trotzdem für die folgenden Ausführungen der Einfachheit halber diese Benennung beibehalten.

Für die Darstellung des Spaltungsproduktes *(C)* ist die Methode mit Ammoniak bei weitem vorzuziehen, da die Einwirkung von Kali, wie aus verschiedenen Anzeichen geschlossen werden muß, trotz der knappen Kalimenge doch zum Teil zu anderen Zersetzungen, vermutlich zu Verseifungen führt.

II. Reaktionen des Nitroacetamids.

1. Verseifung des Nitroacetamids durch verdünnte Säuren und Alkalien.

Im ersten Teil dieser Abhandlung wurde die Beobachtung erwähnt, daß bei der Einwirkung von Alkalien auf das Nitromalonamid die eine Hälfte des verseifbaren Stickstoffes besonders langsam als Ammoniak eliminiert wird. Diese Tatsache konnte durch die vorbeschriebenen Versuche aufgeklärt werden: Es tritt eben, bevor noch ein größerer Teil des Körpers der Verseifung unterliegt, bereits die Spaltung in Cyansäure und Nitroacetamid ein und die Cyansäure ist, wie vergleichende Versuche mit Kaliumcyanat erwiesen haben, in alkalischer Lösung sehr langsam spaltbar. Die hiefür gefundenen Werte gehen den entsprechenden des Nitromalonamids ziemlich parallel. Es ist aus diesem Grunde auch ganz ausgeschlossen, die dem unzersetzten Nitromalonamid (beziehungsweise den beiden in ihm angenommenen $CONH_2$-Gruppen) eigentümlichen Verseifungswerte zu ermitteln, da ja die direkt beobachteten Werte sich aus mindestens drei Komponenten zusammensetzen

Was nun das Nitroacetamid anbelangt, so gibt es sowohl beim Erhitzen mit Alkalien als auch mit Säuren in wässeriger Lösung die einem Atom Stickstoff entsprechende Menge als Ammoniak ab. Die Verseifungsgeschwindigkeit ist zwar bei der Einwirkung von Alkalien auf Nitroacetamid (Tab. I *a*) wesentlich größer als auf Cyansäure, und es ist deshalb beim Nitroacetamid ein dem Nitromalonamid analoger Zerfall von vornherein ausgeschlossen. Sie ist aber immerhin so gering, daß auch hier die glatte Verseifung einer $CONH_2$-Gruppe kaum angenommen werden kann. Wir müssen vielmehr die beim Abbau des Nitroacetamids gemachten Erfahrungen (vgl. den folgenden Abschnitt) dahin deuten, daß zunächst direkt oder nach partieller Verseifung eine Polymerisation desselben eintritt und erst das polymerisierte Produkt unter Ammoniakbildung weiter angegriffen wird. Dies setzt aber eine so große Resistenz des eliminierbaren Stickstoffes voraus, daß wir auf diese Eigen-

schaft bei der Bestimmung der Konstitution des Nitroacetamids werden Rücksicht nehmen müssen.

In der Tabelle I *a* sind die bei der Verseifung von einem Molekül Nitroacetamid mit 79 Molekülen KOH in 66 *l* Wasser gefundenen Werte enthalten. Es ist hervorzuheben, daß bei lang andauernder Einwirkung von Kali mehr als ein Atom N austritt. Tabelle I *b* bezieht sich auf die Verseifung mit Schwefelsäure. Es wurde hiebei ein Molekül mit $\frac{50}{2}$ Molekülen H_2SO_4 in 50 *l* Wasser im Dampfstrom eine gewisse Zeit zum Sieden erhitzt und hierauf das gebildete Ammoniak abgetrieben. Bezüglich der Methode sei auf die frühere Abhandlung (p. 6) verwiesen.

Tabelle I *a*.

Destillationsdauer in Minuten	Abgespaltener N 1 Atom = 100	Destillationsdauer in Minuten	Abgespaltener N 1 Atom = 100
5	3·9	120	76
10	8·2	170	92
15	12·5	210	100
30	26·4	250	106
60	46·7	290	111

Tabelle I *b*.

Dauer der Einwirkung verdünnter H_2SO_4 in Minuten	Abgespaltener N 1 Atom = 100
15	52·2
30	77·4
60	90·8
90	100·8

2. Spaltung des Nitroacetamids durch konzentrierte Alkalien.

Die große Resistenz, welche nach den vorigen Versuchen der aus dem Nitroacetamid durch Alkalien als Ammoniak abspaltbare Stickstoff zeigt, gab Anlaß, die Einwirkung der Alkalien noch näher zu verfolgen. Nach der supponierten Konstitution des Körpers war zu erwarten, daß nach glatter Verseifung der Amidogruppen intermediär Bildung von Nitroessigester und hierauf die Spaltung in Nitromethan und Kohlensäure erfolge. Da Nitromethan in alkalischer Lösung bekanntlich sehr leicht in Methazonsäure übergeht,[1]) so war dieser Körper als das nächste faßbare Produkt vorauszusetzen. Es wäre

[1] M. T. Lecco. Berl. Ber., IX, 705.

damit für die Konstitutionsfrage des Nitroacetamids und damit auch des Nitromalonamids eine Stütze gewonnen gewesen. Nun gelang zwar die Isolierung der Methazonsäure, es zeigte sich aber, daß sie nicht, wie vermutet, dem aus Nitroessigsäure abgespaltenen Nitromethan entstammt, sondern daß ihrer Bildung die eines komplexer gebauten Produktes vorausgeht. Dadurch ist aber ihre Beweiskraft überhaupt in Frage gestellt. Die Auffindung dieser beiden Spaltungsprodukte gelang durch die im folgenden beschriebene Modifikation der Spaltungsbedingungen.

a) **Bildung des komplexen Produktes.** Nitroacetamid wurde in normaler Lösung mit 5 Molekülen Kaliumhydroxyd im Dampfstrome durch 30 Minuten destilliert, der Destillationsrückstand abgekühlt und mit der dem Kali äquivalenten Menge Schwefelsäure neutralisiert, wobei reichliche Entwicklung von Kohlensäure, jedoch nicht der Geruch nach Blausäure auftrat. Hierauf wurde mit Äther einigemal ausgeschüttelt, die ätherische Lösung mit Wasser gewaschen und im Vakuum eingeengt. Es blieb eine farblose sirupöse Flüssigkeit zurück, aus der beim Stehen über Nacht ein Haufwerk feuchter Nadeln anschoß. Dieselben sind sehr hygroskopisch, in Wasser, Alkohol, Äther und Aceton leicht, in Chloroform schwieriger löslich. Beim Erhitzen schmelzen sie bei ungefähr 45°, jedoch sehr unscharf und unter schwacher Gasentwicklung, die bei etwa 55° stärker wird. Die wässerige Lösung des Körpers reagiert stark sauer, entwickelt mit Kaliumcarbonat Kohlensäure, gibt aber mit Silbernitrat keine Fällung. Seine alkoholische Lösung wird durch Natriumalkoholat und alkoholisches Ammoniak gefällt.

Der Körper ist leider so unbeständig, daß er sich schon beim Stehen im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur unter schwacher Gasentwicklung und gelbbräunlicher Verfärbung zu zersetzen beginnt. Um sich über seine Zusammensetzung zu orientieren, wurde von seiner Ammoniumverbindung ausgegangen und zu diesem Zwecke die bei einer neuerlichen Spaltung erhaltene ätherische Lösung nach mehrmaligem Waschen direkt durch absolut alkoholisches Ammoniak gefällt. Es scheidet sich sofort ein kristallinisches, fast weißes Pulver

ab, das nach kurzem Stehen abgesaugt, mit Äther gewaschen und im Vakuum getrocknet wurde. Es war leicht in Wasser, sehr schwer in Alkohol löslich und gab in wässeriger Lösung mit Silbernitrat eine Fällung von gelblichen, schön ausgebildeten, mikroskopischen Drusen. Leider ist diese (sehr explosible) Silberverbindung höchst unbeständig. Sie schwärzt sich schon in kurzer Zeit, auch bei völligem Lichtabschluß und konnte nicht analysenfähig erhalten werden. Da das Ammoniumsalz im Vakuum allmählich Ammoniak verliert und von der Erreichung völliger Gewichtskonstanz aus diesem Grunde Abstand genommen werden mußte, wurden von ein und demselben durch 56 Stunden im Vakuum belassenen Präparate Proben zu den verschiedenen Bestimmungen genommen. Die Menge des gebundenen Ammoniaks wurde durch Destillation mit verdünnter Kalilauge und Titration des Destillates ermittelt, wobei auf Schonung eventuell vorhandenen Amidstickstoffes Rücksicht genommen wurde. Es ergaben:

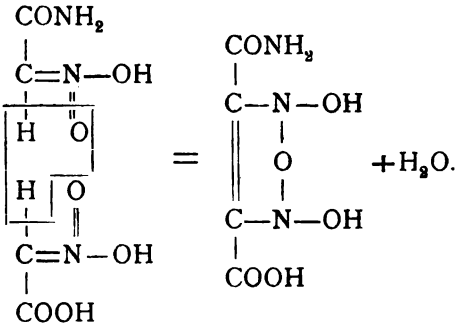
0·1499 *g* Substanz 0·1057 *g* CO_2 und 0·0766 *g* H_2O.
0·1106 *g* Substanz bei 16·2° und 722 *mm* 31·9 cm^3 N.
0·1379 *g* Substanz 18·33% NH_3, entsprechend 14·80 cm^3 normaler HCl.

Auf ammoniakfreie Substanz bezogen berechnet sich daraus:

	Gefunden	Berechnet für $C_4H_5O_7N_3 + {}^3/_4H_2O$
C.....	23·48	23·45
H.....	2·99	3·19
N.....	20·68	20·58

Aus den gefundenen Daten leitet sich das Verhältnis von $\frac{C}{N}$ genau gleich $\frac{4}{3}$ ab, woraus mit Sicherheit auf eine Aggregation mehrerer Moleküle, sei es des Nitroacetamids selbst oder seiner paltungsprodukte geschlossen werden muß. Es kann deshalb, isolange die Bildungsweise dieses Körpers nicht aufgeklärt t, wie schon erwähnt, die unten *(b)* beschriebene Isolierung on Methazonsäure nicht mit Sicherheit als Argument für e angenommene Konstitution des Nitroacetamids verwendet

werden. Aus den Analysendaten leitet sich nämlich als wahrscheinliche Zusammensetzung der in Form des Ammoniumsalzes isolierten Säure die Formel $C_4H_5O_7N_3$ ab, und zwar liegen die gefundenen Zahlen zwischen denen einer Verbindung mit einem halben und einem ganzen Molekül Wasser. Ihre Bildung wäre durch Kondensation eines Moleküls verseiften mit einem Molekül unverseiften Nitroacetamids etwa in der folgenden Weise denkbar:



In der Tat würde diese Verbindung der gefundenen Zusammensetzung entsprechen und, wie der isolierte Körper, dreibasisch sein. Auch wäre aus ihr die Bildung von Methazonsäure verständlich, indem bei energischer und längerer Einwirkung von Kali komplette Hydratation, Sprengung des Moleküls unter intermediärer Bildung von Nitroessigsäure anzunehmen wäre.

Diese Erklärung bedingt aber die weitere Annahme, daß bei der Bildung ein Teil des Amidstickstoffes unabgespalten bleibe. Eine unter den obigen Bedingungen quantitativ verfolgte Spaltung zeigte aber, daß in der Zeit von 30 Minuten schon 95% der einer Amidogruppe entsprechenden Stickstoffmenge als Ammoniak austreten.

Destillationsdauer in Minuten	N 1 Atom = 100
6	41·5
10	59·3
16	76·4
24	89·6
30	95·0

Wenn nun auch mit Bezug auf die p. 714 angeführte Beobachtung eingewendet werden kann, daß ein Teil dieses abgespaltenen Stickstoffes nicht der Amidogruppe zu entstammen brauche, so wird dadurch doch die obige an und für sich nicht ungezwungene Erklärung sehr in Frage gestellt. Wir müssen vielmehr auch die Möglichkeit in Erwägung ziehen, daß sich dieser komplexe Körper unter vollständiger Verseifung des Nitroacetamids bildet, wobei eine Vereinigung von mindestens 3 Molekülen erforderlich wäre. Ich werde übrigens die Untersuchung dieses interessanten Körpers bei genügend tiefer Wintertemperatur wieder aufnehmen.

b) **Bildung von Methazonsäure.** Läßt man auf das Nitroacetamid in etwa halbnormaler Lösung 8 Moleküle Kaliumhydroxyd allmählich und nach größeren Intervallen bei 100° einwirken, so tritt Bildung von Methazonsäure ein. Da die für diese Reaktion notwendigen Bedingungen noch nicht ermittelt sind, sei der Weg angegeben, der zu ihrer Auffindung geführt hat und der bei wiederholter Ausführung stets das gleiche Ergebnis lieferte.

Ein Molekül Nitroacetamid wurde in einem halben Liter Wasser gelöst, mit 2 Molekülen Kali versetzt und 9 Minuten im Dampfstrome destilliert. Nach 24stündigem Stehen wurde nun die Destillation durch 15, 12 und 14 Minuten fortgesetzt, nachdem stets je 2 Moleküle Kali in Form zehnfach normaler Lauge vorher zugefügt worden waren; das Gemisch wurde hierauf durch 24 bis 36 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen und neuerdings 24 Minuten im Dampfstrome destilliert. Die jeweilig übergegangenen Ammoniakmengen wurden titrimetrisch kontrolliert. Im ganzen gingen im Durchschnitte 95 Teile (auf ein Molekül = 100 bezogen) über. Der Destillationsrückstand wurde gekühlt und mit der äquivalenten Menge Schwefelsäure neutralisiert, wobei Kohlensäure entwich. In der Nähe des Punktes, bei dem nur noch ein Molekül KOH durch Schwefelsäure nicht neutralisiert war, trat starke rötlichgelbe Färbung ein, die bei vollständiger Neutralisation bis auf ein helles Gelb verschwand. Die Flüssigkeit wurde hierauf wiederholt mit Äther ausgeschüttelt und die gewaschene ätherische Lösung zuletzt im Vakuum über Schwefelsäure eingedunstet.

Es hinterblieb eine gelbliche sirupöse Flüssigkeit, die nach dem Anreiben mit dem Glasstabe zu einem zerfließlichen Kristallbrei erstarrte. Dieser wurde jedoch auch bei längerem Stehen im Vakuum nicht ganz fest, begann sich vielmehr allmählich unter Zersetzung stark zu färben. Er ist in Alkohol ungemein leicht, in Wasser und Äther ziemlich leicht, etwas schwieriger in Benzol und Chloroform löslich; aus Benzol kristallisiert er vorzugsweise in Prismen, aus Chloroform in rechtwinkeligen Tafeln. Er reagiert sehr stark sauer und treibt aus Carbonaten Kohlensäure aus. Seine wässerige Lösung wird durch Ferrosulfat rötlichgelb, durch Kupferacetat gelblichgrün gefärbt, gibt aber mit diesem ebenso wenig wie mit Quecksilberchlorid auch in konzentrierter Lösung eine Fällung. Dagegen liefert Bleiacetat einen gelblichen, aus kugeligen Aggregaten, Silbernitrat einen anfangs hellgelben, aus dichten mikroskopischen Drusen bestehenden Niederschlag, der bald gelbbräunlich wird, dann aber seine Färbung nicht mehr weiter verändert.

Von dem p. 716 beschriebenen Derivate unterscheidet sich somit dieses streng dadurch, daß seine saure Lösung mit Silbernitrat fällbar ist. Da es bisher nur in geringer Ausbeute erhalten werden konnte und die verfügbaren Mengen zu Reinigungsversuchen durch Umkristallisation nicht ausreichten, wurde zur Bestimmung seiner Zusammensetzung das direkt gefällte Silbersalz benützt. Von der im Vakuum gewichtskonstanten Substanz ergaben:

0·2008 *g*: 0·0867 *g* CO_2 und 0·0243 *g* H_2O.
0·1047 *g* bei 717·2 *mm* und 16·0°: C. 13·1 cm^3 N.
0·0950 *g*: 0·0632 *g* AgCl.

	Gefunden	Berechnet für $AgC_2H_3N_2O_3$
C	11·78	11·38
H	1·34	1·43
N	13·81	13·31
Ag	50·03	51·14

Aus den Analysendaten berechnet sich das Verhältnis von $\frac{C}{N}$ genau wie $\frac{1·00}{1·00}$ und das von $\frac{Ag}{C} = \frac{1·00}{2·12}$; es sind somit

dem Silbersalze des fraglichen Körpers noch geringe Mengen einer silberärmeren Verbindung beigemengt. Immerhin ist aber zu ersehen, daß eine einbasische Säure von der Formel $C_2H_4O_3N_2$ somit ein dem Nitroacetamid isomerer Körper vorliegt. Er erwies sich seinem ganzen Verhalten nach identisch mit Methazonsäure. Der Schmelzpunkt der aus dem Silbersalze isolierten freien Säure wurde zwar bei etwa 61° gefunden, während die reinste Methazonsäure einen solchen von 79 bis 80° aufweist, jedoch fällt dies bei der großen Schwierigkeit, die genannte Säure bis zu diesem Grade zu reinigen, nicht ins Gewicht. Es erübrigt noch durch direkte Überführung des p. 715 *a)* beschriebenen komplexen Derivates in Methazonsäure den experimentellen Nachweis für den vermuteten Zusammenhang beider Körper zu liefern sowie jene Umstände zu ermitteln, die bei der geschilderten Überführung in Methazonsäure die Bildung dieser bedingen.

3. Spaltung des Nitroacetamids durch konzentrierte Salzsäure.

Nitroacetamid wird durch Salzsäure noch viel leichter gespalten als Nitromalonamid (vgl. p. 691). Erwärmt man einen Teil mit 5 bis 7 Teilen konzentrierter Salzsäure (1·15) im Wasserbade, so beginnt bald eine starke Gasentwicklung. Schon nach 10 Minuten wird diese schwächer und hört im Verlaufe einer halben Stunde auf. Das Fortschreiten der Reaktion läßt sich durch Titration der mit Wasser stark verdünnten und mit Natriumbicarbonat im Überschuß versetzten Reaktionsflüssigkeit mit Jodlösung verfolgen. Hiebei zeigte sich, daß bereits nach einer Viertelstunde etwa 80% zerlegt sind und schon nach halbstündiger Einwirkung fast das Maximum der Jodabsorption eintritt. Als Reaktionsprodukte wurden, ebenso wie beim Nitromalonamid, Kohlensäure, Ammoniak, Ameisen- ure und Hydroxylamin isoliert und geschah deren Identifi- erung genau in der p. 691 angegebenen Weise.

Zur quantitativen Untersuchung der Spaltung wurde einer- its das gebildete Hydroxylamin, andrerseits die Summe der ten Reaktionsprodukte ($NH_4Cl + NH_2(OH)HCl$) bestimmt.

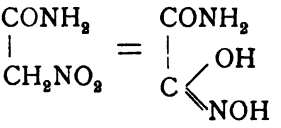
	Gefunden	Berechnet
NH_2OH	31·60	31·74
Fixer Rückstand.....	120·0	118·10

Es geht daraus hervor, daß die Spaltung fast quantitativ nach der Gleichung

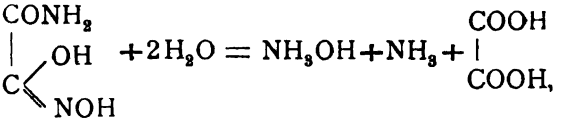
$$C_2H_4N_2O_3+2H_2O=CO_2+NH_3+HCO_2H+NH_2OH$$

verlaufen muß.

Was den Chemismus der Spaltung anbelangt, so wäre man nach den Untersuchungen von Bamberger und Rüst[1] über die hydrolytische Spaltung von Nitrokörpern geneigt, die intermediäre Bildung des Amides der Oxalmonohydroxamsäure anzunehmen, nach der Gleichung:



Nun müßte aber dieser Körper durch hydrolytische Spaltung in Hydroxylamin, Ammoniak und Oxalsäure zerfallen, entsprechend der Gleichung:



während tatsächlich nicht diese letztere, sondern zum größten Teil Kohlensäure und Ameisensäure entsteht. Daß Oxalsäure nur in sehr geringer Menge gebildet werden kann, geht auch aus der Menge der fixen Reaktionsprodukte hervor, die nach obiger Gleichung 204·6%, somit um 84·6% mehr betragen müßte, als gefunden wurde. In der Tat konnten auch qualitativ stets nur Spuren von Oxalsäure nachgewiesen werden. Da nun, wie schon in den einleitenden Zeilen bemerkt wurde, der glatte und rasche Zerfall die intermediäre Bildung des viel wider-

[1] Berl. Ber., *35*, 45.

standsfähigeren Nitromethans unwahrscheinlich macht, müssen wir entweder die Anwendbarkeit der Bamberger'schen Umlagerungshypothese auf α-Nitrofettsäuren oder die vorläufig angenommene Konstitution des Nitroacetamids und damit auch die des Nitromalonamids in Zweifel ziehen.[1]

4. Einwirkung von Brom auf das Nitroacetamid.

In das Nitroacetamid konnten direkt zwei und indirekt ein Atom Brom eingeführt werden, wobei Substitutionsprodukte erhalten wurden, die durch ihre Zusammensetzung und ihre Eigenschaften die angenommene Konstitution des Nitroacetamids wesentlich stützen.

a) **Das Dibromid.** Nitroacetamid absorbiert in wässeriger Lösung sehr rasch Brom, und zwar werden im ganzen von einem Molekül 4 Atome Brom aufgenommen; der Verlauf der Absorption ist gleichmäßig und es tritt nicht etwa in der Hälfte eine sichtliche Verlangsamung derselben ein. Das Reaktionsprodukt beginnt sich bald in weißen Nädelchen auszuscheiden.[2] Mit Vorteil verwendet man das Ammoniumsalz des Nitroacetamids in kalt konzentrierter Lösung und gibt etwas mehr als die berechnete Menge Brom in Substanz zu. Nach kurzem Stehen in der Kälte saugt man ab, wäscht mit Wasser und entzieht mit Äther der Mutterlauge und den Waschwässern Reste des Körpers. Die Ausbeute entspricht nahezu der theoretischen. Der Körper ist sehr leicht löslich in Methyl-, Äthylalkohol, Aceton und Äther, weniger leicht in Chloroform, schwieriger in kaltem Benzol und Wasser und fast unlöslich in Petroläther. Er kristallisiert aus heißem Wasser in langen

---

[1] Ulpiani & Feretti (Gaz. chim. it. 32, 205) sind mittlerweile zu dem interessanten Ergebnis gelangt, daß Nitromalonamid durch Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure in der Tat Hydroxyloxamid liefert. Ich behalte mir vor, das Nitroacetamid in dieser Richtung zu untersuchen und werde diese Frage, sobald mir die zitierte Originalabhandlung zugänglich ist, in Angriff nehmen.

[2] Es sei daran erinnert, daß Brom in die nicht substituierte Methylgruppe des Acetamides nicht direkt eingeführt werden kann; wohl aber ist z. B. Cyanacetamid wie unser Körper direkt bromierbar.

weißen Nadeln, aus Benzol in fettglänzenden Blättchen. Von der im Vakuum gewichtskonstanten Substanz ergaben mit Kalk geglüht etc.:

0·2130 *g*: 0·3045 *g* AgBr.

	Gefunden	Berechnet für $C_2H_2Br_2N_2O_3$
Br	60·85	61·03

Die Molekulargewichtsbestimmung ergab:

Bestimmung in Eisessig:

0·925prozentige Lösung, Depression 0·122°,
Molekulargewicht 295
2·53prozentige Lösung, Depression 0·330°,
Molekulargewicht 260.

Bestimmung in absolutem Alkohol:

5·48prozentige Lösung, Siedepunktserhöhung 0·219°,
Molekulargewicht 287.
Berechnet ..... 262.

Es liegt sonach ein Dibromsubstitutionsprodukt des Nitroacetamides vor. Silbernitrat vermag in wässeriger Lösung auch bei kurzem Erwärmen Brom nicht abzuspalten. Der Körper hat keine sauren Eigenschaften, ist aber gegen Alkalien sehr unbeständig. Auch schon beim andauernden Kochen mit absolutem Alkohol tritt teilweise Zersetzung ein, welche durch die Anwesenheit von Spuren von Alkalien oder Natriumacetat analog wie beim Bromnitromalonamid sehr beschleunigt wird. Sie wurde wie dort durch Beobachtung der Siedepunktserhöhung verfolgt. Eine 4·075prozentige Lösung des Körpers in absolutem Alkohol ergab, nachdem sich innerhalb $2^1/_2$ Minuten der Siedepunkt dem Molekulargewicht 293 entsprechend eingestellt hatte, nach Zugabe von 4·2 Molekülen Natriumacetat auf 100 Moleküle des Dibromderivats die folgenden in entsprechenden Molekulargewichten ausgedrückten Erhöhungen:

Siededauer nach Zugabe des Natriumacetats in Minuten	Berechnetes Molekulargewicht
0	293
4	259
6	242
8	228
10	214
14	197
24	180
44	173
konstant	

Eine zweite Bestimmung ergab als Endwert 175. Man kann hieraus, falls keine flüchtigen Produkte gebildet werden, auf einen Zerfall von zwei Molekülen von dem Molekulargewicht 262 in drei Moleküle schließen.

Verreibt man den Körper in Wasser, so tritt auf Zusatz von Kalilauge oder Ammoniak ein intensiv stechender Geruch und eine Trübung auf, die von ausgeschiedenen öligen Tröpfchen herrührt. Die gleiche Erscheinung tritt auch beim kurzen Kochen mit Wasser ein, und zwar verflüchtigt sich das ölige Zersetzungsprodukt mit den Wasserdämpfen.

Um die Natur desselben kennen zu lernen, wurde eine Probe des Dibromderivates mit der zehnfachen Menge Wassers im Dampfstrome destilliert. Die Zersetzung ist in kurzer Zeit, in etwa 5 bis 10 Minuten, beendet und aus den trüben Destillaten scheiden sich farblose, schwere, ölige Tropfen ab. Ihre Ausbeute betrug etwa 60% des Ausgangsmaterials. Da mit den zur Verfügung stehenden Mengen eine fraktionierte Destillation im Vakuum nicht ausführbar war, wurde der Körper direkt nach wiederholtem Waschen mit Wasser analysiert. Die Trocknung wurde zuerst im Vakuum über Schwefelsäure versucht (Probe I), wobei sich jedoch der Körper rasch verflüchtigt. Es wurde deshalb der Rest mit Chlorcalcium getrocknet (Probe II). Es ergaben:

Probe I. 0·1385 *g* nach dem Glühen mit Kalk etc. 0·2538 *g* AgBr.

Probe II. 0·1501 *g* nach dem Glühen mit Kalk etc. 0·2769 *g* AgBr.

Probe II. 0·2820 *g* gaben bei 15·5° und 729·7 *mm*: 15·0 *cm*³ N.

	Gefunden		Berechnet für	
	I	II	$CHBr_2NO_2$	CBr_3NO_2
Br	77·99	78·51	73·06	80·54
N	—	5·98	6·41	4·71

Wie hieraus ersichtlich, liegen die gefundenen Zahlen zwischen den für Dibrom- und Tribromnitromethan berechneten. Daß der entstandene Körper vorwiegend aus letzterem besteht, geht daraus hervor, daß er zum größten Teil in konzentrierter Kalilauge unlöslich ist.

Der Zerfall des Dibromderivats in bromiertes Nitromethan stünde auch in guter Übereinstimmung mit der angenommenen Konstitution. Die vorwiegende Bildung von Tribromnitromethan hat seinen Grund in der Leichtigkeit, mit welcher unter gewissen Bedingungen vom Dibromnitroacetamid Brom abgegeben wird. Die Spaltung dürfte in der Weise vor sich gehen, daß primär wohl Dibromnitromethan entsteht:

$$\begin{matrix} CBr_2NO_2 \\ | \\ CONH_2 \end{matrix} + H_2O = H.CBr_2NO_2 + CO_2 + NH_3,$$

daß sich dieses aber sofort mit noch unverändertem Dibromacetamid nach der Gleichung

$$HCBr_2NO_2 + \begin{matrix} CBr_2NO_2 \\ | \\ CONH_2 \end{matrix} = CBr_3NO_2 + \begin{matrix} CHBrNO_2 \\ | \\ CONH_2 \end{matrix}$$

umsetzt, wobei die Debromierung wahrscheinlich bis zum Nitroacetamid selbst vorschreitet. Es liegt darin eine Analogie zum Verhalten des bromierten Nitromalonamids vor.

b) **Das Monobromid.** Die Gewinnung dieses Körpers, dessen Darstellung in mehrfacher Beziehung von Interesse war, ist bisher auf direktem Wege nicht gelungen. Seine Darstellung wurde versucht, indem man zu einem Molekül Nitroacetamid in wässeriger Lösung sehr langsam etwas weniger als die

2 Atomen entsprechende Menge Brom zufügte. Die wässerige Lösung wurde wiederholt mit kleinen Mengen Äther ausgeschüttelt; die hiebei erhaltenen Fraktionen durch wiederholtes Umkristallisieren aus siedendem Benzol weiter fraktioniert, ohne daß es jedoch gelungen wäre, zu dem fraglichen Körper zu gelangen. Der Hauptsache nach führt auch die sehr allmähliche Einwirkung von bloß 2 Atomen Brom zur Bildung des Dibromderivates. Das Monobromderivat scheint zwar, nach dem Schmelzpunkte einiger Fraktionen zu urteilen, auch vorhanden zu sein, jedoch nur in sehr geringen Mengen. Ebenso erfolglos wurde die Einwirkung von 2 Atomen Brom auf das Silbersalz des Nitroacetamids versucht. Dagegen gelang die Darstellung auf Grund der beim bromierten Methylnitroacetamid $\begin{matrix}CONHCH_3\\|\\CHBrNO_2\end{matrix}$ gemachten Erfahrung, über welche im dritten Teil dieser Abhandlung berichtet werden wird. Gibt man zu einer absolut alkoholischen Lösung des Dibromnitroacetamids alkoholische Kalilösung im Überschuß, so tritt die oben beschriebene Spaltung unter Bildung von bromiertem Nitromethan ein. Setzt man aber das Kali zur stark verdünnten Lösung und in einer $1^1/_2$ Moleküle KOH nicht übersteigenden Menge, bei Gegenwart von Brom absorbierenden Mitteln, ganz allmählich hinzu, so fällt das Kaliumsalz des Monobromderivates als gelbliches kristallinisches Pulver aus. Am geeignetsten erwies sich der Zusatz von Harnstoff, den man etwa in der zehnfachen Menge der berechneten zusetzte. Wesentlich größere Ausbeuten erhält man durch Zersetzung mit größeren, etwa 2 oder mehr Molekülen KOH entsprechenden Mengen alkoholischer Lösung, sowie durch Zusatz von stärkeren Brombindemitteln, wie arseniger Säure. Die größere Ausbeute ist aber verbunden mit einer recht erheblichen Verunreinigung der Präparate. Schon bei Gegenwart von Harnstoff ist dem Körper (Präparat I) etwas von dem Kalisalz des vollständig debromierten Nitroacetamids beigemengt. Dieser Anteil ist aber, wie aus der Analyse hervorgeht, bei Verwendung von arseniger Säure ($^1/_4$ Molekül als Kaliumsalz in Gegenwart von 2 Molekülen KOH) bedeutend größer (Präparat II). Es ergaben:

0·1959 *g* (Präparat I) 0·08907 *g* K_2SO_4.
0·2603 *g* (Präparat II) 0·1412 *g* K_2SO_4.

	Gefunden		Berechnet für	
	Präparat I	Präparat II	$KC_2H_2BrO_3N_2$	$KC_2H_3O_3N_2$
K	20·42	24·36	17·70	27·52

Es empfiehlt sich deshalb unbedingt die Verwendung von Harnstoff und geringen Alkalimengen.

Die Reaktion geht nach der Gleichung

$$\begin{matrix} CONH_2 \\ | \\ CBr_2NO_2 \end{matrix} + 2\,KOH = \begin{matrix} CONH_2 \\ | \\ CKBrNO_2 \end{matrix} + KOBr + H_2O$$

vor sich. Trotz der Anwesenheit der genannten Bromabsorptionsmittel ist aber gleichzeitig nicht zu vermeiden, daß die intermediär gebildete unterbromige Säure einen Teil des Ausgangskörpers in Tribromnitromethan überführt.

Das erhaltene Kalisalz erwies sich in Wasser leicht, in absolutem Alkohol nahezu unlöslich und ließ sich aus 70prozentigem Alkohol umkristallisieren, wobei es in mikroskopischen langen Wetzsteinformen ausfiel. Seine gelbliche wässerige Lösung gibt mit Bleiacetat und Silbernitrat, nicht aber mit Kupferacetat Fällungen. Beim Erhitzen tritt zuerst Schmelzen, dann Verpuffung unter Hinterlassung von Bromkalium ein.

Zur Darstellung der freien Verbindung schüttelt man die mit verdünnter Schwefelsäure angesäuerte wässerige Lösung wiederholt mit Äther aus, der nach dem Verdunsten die Säure in Form weißer Nadeln zurückläßt. Sie zeigte einen Schmelzpunkt von 75 bis 76°, der nach dem Umkristallisieren aus Benzol auf 79° anstieg. Auch das umkristallisierte Präparat erwies sich noch nicht als ganz rein. Im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, ergaben mit Kalk geglüht etc.:

0·1704 *g* Substanz 0·1702 *g* AgBr.

	Gefunden	Berechnet für $C_2H_3O_3N_2Br$
Br	42·50	43·68

Dem Körper ist offenbar noch etwas Nitroacetamid beigemengt. Die Existenz und Zusammensetzung des Monobromderivates ist aber nicht zu bezweifeln, da ich beim analogen methylierten Derivate schon zu Präparaten gelangt bin, welche bei ihrer vollständigen Analyse Zahlen ergaben, die vollkommen einer einbasischen, ein Atom Brom enthaltenden Säure entsprechen. Da mit dem Körper eine Reihe weiterer Untersuchungen vorgenommen werden sollen, werde ich Gelegenheit haben, Analysendaten eines völlig reinen Produktes nachzuholen.

Die Tatsache, daß im Nitroacetamid ein oder zwei Atome Wasserstoff durch Brom ersetzbar sind, sowie daß das Monobromderivat eine einbasische Säure ist, steht in guter Übereinstimmung mit der für das Nitroacetamid angenommenen Konstitution. Fraglich bliebe nur, ob in dem einfach substituierten Produkte ein Nitro- oder ein Isonitroderivat vorliegt. Ist das erstere der Fall, so wäre das mit der Nitrogruppe verbundene Kohlenwasserstoffatom asymmetrisch und man müßte zwei Stereoisomere erwarten. Über die Leitfähigkeit wird später berichtet werden.

Besonderes Interesse gewinnt die Darstellung des Monobromkörpers durch die Beziehungen zur Fulminursäure. Diese wird von Nef und anderen als Cyannitroacetamid aufgefaßt, weil sie nämlich bei der Alkylierung ihres Silbersalzes mit Jodmethyl in die um ein Atom Sauerstoff ärmere Desoxyfulminursäure übergeht, deren Identifizierung als Cyanisonitrosoacetamid Nef auf synthetischem Wege gelungen ist. Dagegen scheiterten alle Versuche dieses Forschers, die Fulminursäure selbst durch Umsetzung des Cyanbromacetamides mit Silbernitrit zu gewinnen. Den somit noch ausständigen synthetischen Beweis für die Konstitution der Fulminursäure hoffe ich durch geeignete Umsetzung des Monobromnitroacetamides zu erbringen. Es ist wohl von vornherein aussichtsvoller, die Cyangruppe in den die Nitrogruppe bereits enthaltenden Komplex einzuführen, als den umgekehrten Weg einzuschlagen. Über diese synthetischen Versuche, deren Ausführung ich mir vorbehalte, werde ich besonders berichten.

5. Alkylierung des Nitroacetamids.

Im Gegensatz zum Nitromalonamid gelang es beim Nitroacetamid durch Einwirkung von Jodmethyl auf das Silbersalz die Alkylgruppe einzuführen. Es wurde zu diesem Zwecke sein fein zerriebenes Silbersalz in absolut äthyl- oder methylalkoholischer Suspension sowohl bei gewöhnlicher Temperatur anhaltend geschüttelt, als auch am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt; in letzterem Falle tritt bei Anwendung von Äthylalkohol bereits partielle Zersetzung des Silbersalzes ein. Die Lösungsmittel wurden hierauf entweder bei gewöhnlichem Druck oder im Vakuum abdestilliert, zum Teil auch im Vakuum über Schwefelsäure der freiwilligen Verdunstung überlassen, ohne daß es durch die verschiedenen Modifikationen gelungen wäre, die Ausbeute auch nur einigermaßen günstig zu gestalten. Im besten Falle wurde kaum $^1/_5$ der berechneten Menge und dies auch stets nur bei Versuchen im Kleinen erhalten. Da vollständige Umsetzung des Silbersalzes zu Jodsilber nachgewiesen ist, müssen durch sekundäre Reaktionen auch leichter flüchtige Produkte gebildet werden, denn nur einigemale ließen sich neben dem Methyläther noch geringe Mengen eines zweiten nicht flüchtigen Reaktionsproduktes isolieren (p. 736). Anscheinend die günstigsten Resultate ergibt anhaltendes Schütteln der methylalkoholischen Suspension. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels im Vakuum hinterbleibt das methylierte Produkt als gelbliche kristallinische Masse, die nach Auskochen mit etwas Äther und Umkristallisieren aus siedendem Benzol bei 108—110° unter Zersetzung schmilzt. Durch wiederholtes Umkristallieren aus absolutem Alkohol stieg schließlich der Schmelzpunkt auf 112°.

Der isolierte Körper ist in kaltem Wasser, Methyl- und Äthylalkohol relativ schwer, in Äther und Benzol sehr schwer löslich und wird beim Umkristallisieren aus siedendem Wasser in langen weißen Nadeln erhalten. Er zeigt die Eigentümlichkeit, selbst in sehr geringen Mengen verstäubt lebhaft zum Niesen zu reizen. Die Analysen mehrerer, verschiedenen Darstellungen entstammender Präparate ergaben durchaus zu hohe Kohlenstoffzahlen, auch bei Verwendung nach wieder-

holtem Umkristallisieren. Substanz III wurde mit CuO gemengt verbrannt. Im Vakuum zur Konstanz getrocknet ergaben:

I. 0·1608 *g* Substanz 0·1850 *g* CO_2 und 0·0678 *g* H_2O.
0·1819 *g* bei 19·45° C und 729·6 *mm*: 39·5 cm^3 N.
II. 0·1514 *g* Substanz 0·1748 *g* CO_2 und 0·0683 *g* H_2O.
III. 0·1687 *g* Substanz 0·1935 *g* CO_2 und 0·0841 *g* H_2O.

	Gefunden				Berechnet für $C_2H_3(CH_3)O_3N_2$
	I	II	III	Mittel	
C	31·37	31·48	31·29	31·38	30·50
H	4·69	5·02	5·54	5·17	5·12
N	23·96	—	—	23·96	23·77

Da sich aus den Mittelzahlen die Atomverhältnisse $C_{3·06}H_{5·9}N_{2·0}O_{2·9}$ berechnen, so dürfen wir im vorliegenden Körper wohl das einfach methylierte Produkt $(C_2H_3N_2O_3)CH_3$ annehmen. In Übereinstimmung mit den Analysendaten stand das Ergebnis einer Molekulargewichtsbestimmung in siedendem Äthylalkohol. Es ergab eine Lösung von

	Siedepunkterhöhung	Molekulargewicht
1·23% Gehalt	0·104°	136
1·45% »	0·129°	129
berechnetes	—	118

Der Körper erweist sich als völlig indifferente, sehr beständige Substanz, die auch mit starken Alkalien keine Salze zu bilden vermag. Ungefähr die Hälfte seines Stickstoffes ist mit Alkalien und Säuren in wässeriger Lösung als Ammoniak abspaltbar, jedoch geht die Abspaltung (in alkalischer Lösung) noch um vieles langsamer vor sich als beim nicht alkylierten Produkte. Er verhält sich somit in diesem Punkte wesentlich anders als die alkylierten Isonitrosoverbindungen (vgl. Abh. I.T.1, p. 51). Aus dieser Eigentümlichkeit ist auch zu schließen, daß die substituierende Methylgruppe, wenn überhaupt, nur sehr schwierig durch Alkalien wieder abtrennbar ist, da sonst Werte erhalten werden müssen, die denen des nicht alkylierten Produktes (p. 715, Tab. I a) viel näher liegen würden. Bemerkens-

wert ist auch, daß nach längerer Einwirkung verdünnter Schwefelsäure beim Destillieren mit Kalilauge zunächst die einem Atom N entsprechende Menge Ammoniaks rasch übergeht, gleichzeitig jedoch noch eine weitere Umsetzung unter Abspaltung von Ammoniak stattfindet, die im gegebenen Falle im Verlaufe einer Stunde 21% der vorigen betrug. Zu den in den Tabellen II *a* und II *b* angeführten Versuchsergebnissen sei bemerkt, daß im Falle II *a* 1 Molekül des Methyläthers mit 79 Molekülen KOH in 66 Liter der Destillation im Dampfstrom unterworfen wurde; im Falle II *b* wurde 1 Molekül mit $^{50}/_{2}$ Molekülen H_2SO_4 in 50 Liter Wasser durch 187 Minuten im Dampfstrome destilliert, sodann mit Kali neutralisiert und mit 79 Molekülen KOH weiter destilliert. Hiebei gingen die folgenden Mengen Ammoniaks ins Destillat über.

Tabelle II *a*.

Destillationsdauer in Minuten	Abgespaltener N 1 Atom = 100	Destillationsdauer in Minuten	Abgespaltener N 1 Atom = 100
5	5·8	70	34·5
10	9·2	100	43·5
15	12·1	136	53·3
25	17·4	242	74·8
40	24·4	272	81·0

Tabelle II *b*.

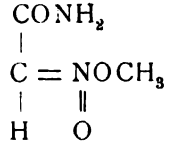
Destillationsdauer mit KOH in Minuten	Abgespaltener N 1 Atom = 100
5	99·1
10	104·8
15	108·5
20	111·8
60	121·0

Die ungemein träge Entwicklung von Ammoniak bei der Einwirkung von Alkalien scheint es auszuschließen, daß dieses der Verseifung einer $CONH_2$-Gruppe entstamme. Es liegt nahe, hieraus entweder auf die Abwesenheit einer solchen zu schließen oder anzunehmen, daß durch Alkalien sofort eine Umlagerung bewirkt wird.

Die nähere Untersuchung des beschriebenen Alkylierungsproduktes wäre für die Kenntnis des Nitromalonamides und Nitroacetamides sehr wertvoll. Leider war es bisher nicht

möglich den Körper in größerer Menge zu gewinnen, und es können infolgedessen über seine Konstitution vorläufig nur Vermutungen aufgestellt werden.

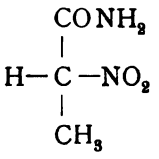
Das Naheliegendste ist es — falls wir bei der von mir vorläufig angenommenen Konstitution des Nitroacetamides bleiben — sein Alkylderivat als Isonitroester



aufzufassen, der aus dem Silbersalze des Isonitroacetamides durch direkten Ersatz des Silbers durch die Alkylgruppe entstünde. Es wäre damit auch schon erklärt, warum dem Ester saure Eigenschaften völlig abgehen. Gegen diese Auffassung spricht aber, abgesehen von der Schwierigkeit der Ammoniakabspaltung, seine große Beständigkeit sowie der Umstand, daß er stets nur in geringer Ausbeute erhältlich war. Es ist ja nicht einzusehen, warum sich dieser Körper, da ihm wirklich eine so große Beständigkeit eigen ist, bei einer so glatten Reaktion, wie es die direkte Umsetzung von Silbersalzen mit Jodalkylen ist, nur in so geringen Mengen bildet. Nun liegt theoretisch, ähnlich wie bei den Syn- und Antioximen, wohl die Möglichkeit einer Isomerie vor, da an das mit dem Stickstoff doppelt gebundene Kohlenstoffatom zwei verschiedene Gruppen angelagert sind. Man könnte annehmen, daß von diesen beiden Isomeren das eine infolge seiner geringen Beständigkeit nicht isolierbar wäre. Den isomeren Äthern müßten auch zwei isomere Salzreihen entsprechen, und die verschiedenen, zum Teil höchst geringen Ausbeuten wären darauf zurückzuführen, daß das jeweilig verwendete Silbersalz mehr oder weniger von der das stabile Alkylderivat liefernden Modifikation enthalte. Nun weisen einige Beobachtungen in der Tat darauf hin, daß dem Silbersalze des Nitroacetamides ein isomeres Salz beigemengt ist. Die Erfahrungen sind jedoch noch nicht ausreichend, um diese eventuelle Isomerie in der oben erwähnten Weise zu begründen. Überdies wäre es nicht erklärlich, warum

der Hauptgrund für die Unbeständigkeit eines Isonitroesters, die intramolekulare Oxydation, nicht für beide Formen in gleichem Maße gelten sollte.

Mit nicht geringeren Schwierigkeiten ist die Annahme verbunden, daß in dem isolierten Alkylderivate ein echter Nitrokörper, nämlich das α-Nitropropionsäureamid



vorliege. Seine Bildung aus einem Salze eines Isonitrokörpers ist zwar durch Annahme einer mit der Alkylierung verbundenen partiellen Umlagerung ganz gut verständlich, es müßte aber aller Voraussicht nach durch Alkalien zu einem Isonitrokörper isomerisiert werden können und somit diesen gegenüber saure Eigenschaften zeigen. Solche gehen aber, wie erwähnt, unserem Körper vollständig ab.

Es bleibt somit nur die Annahme übrig, daß entweder mit der Alkylierung des Isonitroacetamidsilbers, insoweit beständige Produkte gebildet werden, eine vorläufig noch unbekannte Umlagerung verbunden sei, oder daß schon dem Ausgangskörper eine andere als die supponierte Konstitution zukomme. Zur Entscheidung dieser Frage wird die Spaltung des Methylderivates durch Alkalien und Säuren und vor allem seine Reduktion näher verfolgt werden. Letztere müßte ja sofort darüber entscheiden, ob wir es mit einem Derivat der Essigsäure oder der Propionsäure zu tun haben.

Von dem oben erwähnten Gesichtspunkte aus wurde auch die Frage untersucht, ob das Nitroacetamid zwei Reihen isomerer Salze zu bilden vermag. Da sich das Silbersalz gut isolieren läßt, wurde versucht, durch fraktionierte Fällung eine Trennung zu bewirken. Zu dem Zwecke wurden 11·5 *g* rohes mit Alkohol gewaschenes Ammoniumsalz des Nitroacetamides in konzentrierter kalter wässeriger Lösung mit Silbernitrat in elf Fraktionen gefällt. Die ersten Fraktionen waren nahezu weiß, die späteren immer stärker gelb gefärbt. Dagegen war in

ihrer Zusammensetzung bis auf die letzte Fraktion kein Unterschied zu konstatieren und diese war nur in geringer Menge und erst nach längerem Stehen in der Kälte ausgefallen. Die luftrockenen Präparate verloren im Vakuum nichts an Gewicht bis auf Fraktion 11, die bei gewöhnlicher Temperatur 3·57% Gewichtsverlust zeigte. Es ergaben von

Fraktion 3: 0·1886 *g* Substanz 0·1268 *g* AgCl.
» 4: 0·2064 *g* » 0·1389 *g* AgCl.
» 8: 0·2119 *g* » 0·1426 *g* AgCl.
» 9: 0·1743 *g* » 0·1175 *g* AgCl.
» 11: 0·1736 *g* » 0·1087 *g* AgCl.

Gefunden, Fraktion					Berechnet für $C_2H_3O_3N_3Ag$
3	4	8	9	11	
50·61	50·64	50·73	50·65	47·15	51·14

Daß den gelben (späteren) Fraktionen tatsächlich die obige Zusammensetzung zukommt, bestätigte eine Elementaranalyse der Fraktion 9. Es ergaben hievon

0·2521 *g* Substanz 0·1099 *g* CO_2 und 0·0311 *g* H_2O.
0·2427 *g* Substanz bei 14·6° und 741·1 *mm*: 14·6 cm^3 N.

	Gefunden	Berechnet für $C_2H_3O_3N_3Ag$
C.....	11·89	11·38
H	1·37	1·43
N.....	13·65	13·31
Ag.....	50·73	51·14

Zur weiteren Charakterisierung des gelben und weißen Salzes wurde deren Löslichkeit in Wasser bestimmt und zu dem Zwecke ein großer Überschuß der Salze mit Wasser bei 20° durch mehrere Stunden geschüttelt, hierauf ein gewogener Teil der Lösung im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur eingedunstet und bis zur Gewichtskonstanz darin belassen. Die Bestimmungen ergaben

1 Teil weißes Salz löslich in ....306 Teilen Wasser,
1 Teil gelbes Salz löslich in ....151 Teilen Wasser.

Das gelbe Salz ist somit ungefähr doppelt so leicht löslich als das weiße, weshalb es ja auch bei der Fraktionierung später ausfällt.

Es wurden ferner aus beiden Salzen durch Umsetzen mit etwas weniger als der berechneten Menge Salzsäure die freien Verbindungen dargestellt; deren wässerige Lösungen wurden im Vakuum über Schwefelsäure verdunstet und die Rückstände umkristallisiert. Es konnten aber weder im Zersetzungspunkte noch in der Löslichkeit beider Produkte nennenswerte Unterschiede wahrgenommen werden.

Diese letztere Beobachtung würde ihre Erklärung durch die Annahme finden, daß bei der Zerlegung der Silbersalze eine Isomerisierung des Isonitrokörpers in den Nitrokörper stattfindet, von welch letzterem natürlich nur eine Modifikation möglich wäre. Ich möchte aber aus diesen Beobachtungen vorläufig keine weiteren Schlüsse ziehen, da es mir nur einigemale gelungen ist, die gelbe Modifikation zu erhalten. Ihre Bildung scheint begünstigt zu werden, wenn man die stark konzentrierte wässerige Lösung, welche bei der Einwirkung von Ammoniak auf Nitromalonamid erhalten wird, längere Zeit auf dem Wasserbade erhitzt, wobei man, um Zersetzungen möglichst vorzubeugen, öfters Ammoniak zusetzen muß.

Außer dem früher beschriebenen Methylderivate wurde bei der Alkylierung mit Jodmethyl zwar nicht als regelmäßiger Begleiter, aber doch bei mehreren Darstellungen ein zweites Produkt erhalten. Seine Zusammensetzung konnte noch nicht genau ermittelt werden, wohl aber ließ sich diese für ein Derivat bestimmen, welches aus ihm durch eine einfache Spaltung erhalten wurde. Darnach ist es zweifelhaft, ob das zweite Alkylierungsprodukt überhaupt direkt dem Nitroacetamid entstamme. Trotz vielfacher Versuche ist mir bisher die Feststellung seiner Muttersubstanz nicht gelungen. Es wurden zu dem Zwecke wiederholt auch die Mutterlaugen, welche bei der Darstellung größerer Mengen Nitroacetamides resultierten, mit Silbernitrat fraktioniert gefällt, die erhaltenen Silbersalze analysiert, aus ihnen die freien Verbindungen isoliert und mit

denselben Alkylierungsversuche angestellt, ohne daß aber dabei sichere Resultate gewonnen werden konnten. Ich beschränke mich daher vorläufig auf eine Beschreibung der erhaltenen Verbindungen.

Das fragliche Alkylierungsprodukt ist selbst in kochendem Methyl- und Äthylalkohol schwer löslich und läßt sich dadurch von dem beigemengten Methylester trennen. Durch wiederholtes Auskochen der erhaltenen Präparate mit absolutem Methylalkohol wurde schließlich eine bei 250 bis 255° unter Zersetzung schmelzende Substanz erhalten, die noch zweimal aus 60prozentigem Alkohol umkristallisiert wurde. Sie blieb im Vakuum gewichtskonstant und ergab bei der Analyse die folgenden Zahlen:

0·1665 *g* lieferten 0·1641 *g* CO_2 und 0·0421 *g* H_2O.
0·1403 *g* lieferten bei 18·15° und 730·1 *mm*: 36·4 *cm*³ N.

	Gefunden
C.....	26·88
H	2·81
N.....	28·88

Diese Daten führen zu so komplizierten Formeln (etwa C_{15}), daß man wohl annehmen muß, der vorliegende Körper sei nicht einheitlich. Das Atomverhältnis berechnet sich nämlich zu $C_1H_{1·25}N_{0·92}O_{1·16}$. Es darf aus demselben geschlossen werden, daß den Hauptanteil ein Körper ausmacht, in dem sich $\frac{C}{N} = \frac{1}{1}$ verhält und daß diesem geringe Mengen eines solchen von größerem Kohlenstoff-Stickstoffverhältnis beigemengt sind. Da nun dem Ausgangskörper — dem Nitromalonamid bzw. Nitroacetamid — auch das Verhältnis 1 : 1 eigen ist, so geht daraus hervor, daß beim Alkylierungsprozeß ein Teil der angewandten Silberverbindung mit Jodmethyl nicht unter bleibendem Eintritt einer Methylgruppe reagiert. Vielleicht findet auch hier intramolekulare Oxydation eines methylierten Zwischenproduktes unter Abspaltung von Alkylkohlenstoff statt, da das Verhältnis $\frac{C}{O} = \frac{1}{1·15}$ gefunden wurde, während dem Nitroacetamid das Verhältnis $\frac{1}{1·5}$ zukommt.

Obwohl dieser Körper seiner Bildung nach kein Ammoniumsalz sein kann, zeigt er die bemerkenswerte Eigenschaft, mit Alkalien schon bei gewöhnlicher Temperatur sofort unter Abspaltung von Ammoniak und Bildung einer starken Säure zu reagieren. Da aber die Abspaltung von Ammoniak mit einer nur unbedeutenden Veränderung des Verhältnisses $\frac{C}{O}\left(\text{von } \frac{1}{1 \cdot 15} \text{ zu } \frac{1}{1 \cdot 28}\right)$ verbunden ist, ist es sehr fraglich, ob sie durch die Verseifung einer $CONH_2$-Gruppe bewirkt wird.

Zur Spaltung verwendet man zweckmäßig Kalilauge, da das Kalisalz der gebildeten Säure schwieriger löslich ist als das Natriumsalz. Man setzt zu dem mit Wasser angeriebenen Körper etwas mehr als die berechnete Menge nicht zu verdünnter Kalilauge[1] (auf 1 *g* die 6 bis 7 *cm*³ *n*-KOH entsprechende Menge), läßt einige Zeit stehen und saugt dann das weiße Kalisalz ab. Dasselbe ist in konzentriertem Alkohol auch beim Kochen fast unlöslich, in verdünntem und im Wasser in der Kälte schwierig, in der Hitze leichter löslich und läßt sich am besten aus 50prozentigem Alkohol umkristallisieren. Silbernitrat fällt aus seiner selbst sehr verdünnten wässerigen Lösung ein schwer lösliches Salz in feinen weißen Nädelchen, das beim Erhitzen lebhaft verpufft. Dasselbe wurde zur Feststellung der Zusammensetzung und Basizität der Säure verwendet. Von der im Vakuum gewichtskonstanten Substanz ergaben:

0·1259 *g*: 0·0625 *g* AgCl.
0·2050 *g*: 0·1263 *g* CO_2 und 0·0217 *g* H_2O.
0·1379 *g*: bei 18·2° und 723·1 *mm* 19·2 *cm*³ N.

	Gefunden	Berechnet für $AgC_4H_4O_5N_3$
C.....	16·80	17·02
H	1·18	1·43
N	15·31	14·93
Ag	38·01	38·27

[1] Dem hiebei auftretenden Geruch nach Ammoniak war stets noch ein anderer, an Pyridin und Methylamin erinnernder beigemengt. Derselbe ist vielleicht auf die Zersetzung jener Verbindung zurückzuführen, die dem zweiten Alkylierungsprodukte hartnäckig beigemengt ist.

Es wurde somit aus dem fraglichen Alkylierungsprodukte eine einbasische Säure von der Formel $C_4H_5N_3O_5$ abgespalten. Zur Isolierung der freien Verbindung wurde das Silbersalz in Wasser aufgeschlämmt, mit Salzsäure zerlegt und das abgesaugte Filtrat im Vakuum über Schwefelsäure eingedunstet. Es hinterblieb eine weiße Kristallmasse, die leicht in Wasser und Alkohol, schwer in Äther und Chloroform löslich war. Aus der alkoholischen Lösung mit Äther gefällt, wurde der Körper in kompakten kleinen Drusen erhalten, die bei 101° unter Zersetzung schmolzen. Seine saure Natur ist sehr ausgeprägt, indem er Carbonate zerlegt und in wässeriger Lösung schon mit den Salzen der Mineralsäuren (Silbernitrat, Bleinitrat, Kupfersulfat) die entsprechenden schwer löslichen Salze abscheidet. Diese zeigen, ebenso wie das in Wasser relativ schwer lösliche Baryum- und Kaliumsalz, recht charakteristische Kristallformen. Mit einem der bisher beschriebenen Körper von gleicher Bruttoformel ist er nicht identisch.

Um seine Bildungsweise aus dem zweiten Alkylierungsprodukte einigermaßen aufzuklären, wurde noch ermittelt, ob und wie viel Ammoniak bei dessen Spaltung gebildet wird. Zu dem Zwecke wurden $0{\cdot}5860\,g$ desselben, wie oben beschrieben, mit Kalilauge behandelt, das abgesaugte Filtrat und die Waschflüssigkeit im Dampfstrome destilliert und das Destillat titriert. Der verbrauchten Säuremenge ($28{\cdot}1\ cm^3\ ^1/_{10}$ n-HCl) entsprechen $23{\cdot}4\%$ des gesamten Stickstoffgehaltes des gespaltenen Körpers. Die dabei eintretende Bildung von Ammoniak ließ sich in der Weise konstatieren, daß das neutralisierte Destillat eingeengt, bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und hievon ein aliquoter Teil neuerdings der Destillation mit Kali unterworfen wurde. Dabei wurden für das aus $0{\cdot}1013\,g$ Substanz erhaltene Destillat $18{\cdot}50\ cm^3\ ^1/_{10}$ n-HCl verbraucht (entsprechend $0{\cdot}0990\,g$ NH_4Cl). Es ist dadurch nachgewiesen, daß bei der Einwirkung von Alkalien auf das zweite Alkylierungsprodukt gerade der vierte Teil seines Stickstoffgehaltes, und zwar als Ammoniak ausgespalten wird, und daß (in Anbetracht der Zusammensetzung der abgespaltenen Säure) sein Molekül gleichfalls 4 Atome Kohlenstoff und wahrscheinlich 4 Atome Stickstoff enthält. Vielleicht wird

es durch das Studium des Spaltungskörpers gelingen, die Konstitution des zweiten Alkylierungsproduktes aufzuklären.

6. Reduktion des Nitroacetamids.

Wesentliche Aufschlüsse über die Konstitution des bei der Spaltung von Nitromalonamid erhaltenen Körpers sind durch des letzteren Reduktion nur in einem Falle zu erwarten. Liegt wirklich Nitroacetamid vor, so muß bei seiner energischen Reduktion Amidoessigsäure entstehen, deren Bildung aber an und für sich nur ein Beweis wäre, daß das eine der Stickstoffatome mit dem einer Carbonylgruppe benachbarten Kohlenstoffatome fest verbunden sei. Weitere Details der Konstitutionsfrage blieben aber dadurch ungelöst. Ich habe die Untersuchung auch auf diese Reaktion ausgedehnt, weil zunächst die zu erwartenden Zwischenprodukte von Interesse waren: gemäßigte Reduktion könnte unter geeigneten Bedingungen einerseits zu dem noch unbekannten Isonitrosoacetamid, andrerseits zur *N*-Hydroxylaminoessigsäure führen, die bisher nur auf sehr umständlichem Wege erhalten worden ist. Außerdem sind in dem Falle, daß die Zurückführung auf Amidoessigsäure nicht gelingen sollte, immerhin wichtige Schlüsse rücksichtlich der Konstitution des Nitroacetamides zu ziehen. Ich habe vorläufig die folgenden orientierenden Versuche über die Reduktion in saurer Lösung mit metallischem Zinn und Zinnchlorürlösung ausgeführt.

a) Durch einmaliges Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol gereinigtes Ammoniumsalz des Nitroacetamides wurde in wenig Wasser gelöst und innerhalb dreier Stunden allmählich Zinnfolie und Salzsäure in solchen Mengen zugefügt, daß im ganzen die eineinhalbfache Menge der zur völligen Reduktion nötigen in Anwendung kam. Nach weiterem fünfstündigen Stehen wurde von ungelöstem Zinn abfiltriert, Filtrat und Waschwässer vom Zinn durch Schwefelwasserstoff befreit, im Wasserbade bei gelinder Wärme eingedunstet und der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgezogen. Der hiebei ungelöst gebliebene Rückstand war nahezu reines Chlorammonium und enthielt insbesondere keine Amidoessigsäure. Die alkoholische Lösung hinterließ nach dem Verdunsten einen weißen, sehr

hygroskopischen, kristallinischen Rückstand, der schon bei gewöhnlicher Temperatur Fehling'sche Lösung kräftig reduzierte, sich von Hydroxylamin aber durch sein Verhalten gegen Kupferacetat unterscheidet. Salzsaures Hydroxylamin gibt nämlich sowohl in neutraler verdünnter wässeriger Lösung, wie auch in Gegenwart freier Salzsäure mit Kupferacetat eine kristallinische weißliche Fällung aus mikroskopischen mehr oder weniger gut ausgebildeten tetraedrischen Formen (vermutlich Kupferchlorür), während das erhaltene Produkt sehr charakteristische Büschel von ungemein feinen Nadeln liefert.

Die Identität dieses Reduktionsproduktes ließ sich noch nicht feststellen, doch dürfte wohl ein Hydroxylaminderivat vorliegen. Da nach den folgenden Versuchen die Anwesenheit von β-Methylhydroxylamin ausgeschlossen ist, ist die Annahme einer Hydroxylaminosäure naheliegend. Ob sie mit *N*-Hydroxylaminoessigsäure identisch ist, ist fraglich, da bei energischer Reduktion Amidoessigsäure vorläufig nicht nachgewiesen werden konnte.

b) Nitroacetamid ist, wie p. 721 ausgeführt wurde, durch konzentrierte Salzsäure leicht spaltbar, wobei die beiden in ihm enthaltenen Kohlenstoffatome getrennt als Kohlensäure und Ameisensäure austreten. Es wäre deshalb möglich, daß unter den Bedingungen der Reduktion bei Gegenwart von Säure gleichfalls eine Abspaltung der $CONH_2$-Gruppe stattfände, wodurch die Möglichkeit für die Bildung der Reduktionsprodukte des Nitromethans gegeben wäre. Dieses liefert nun nach V. Meyer und E. Hoffmann[1] bei gemäßigter Reduktion in saurer Lösung Methylhydroxylamin, das ebenso wie Hydroxylamin schon bei gewöhnlicher Temperatur Fehling'sche Lösung reduziert. Seine Identifizierung ist aber ungemein schwierig, da aus ihm leicht faßbare Derivate nicht erhältlich sind und das von V. Meyer isolierte salzsaure Salz äußerst hygroskopisch und nur auf sehr umständliche Weise von den ihm stets beigemengten Salzen des Ammoniaks und Methylamins zu trennen ist. Dieser Körper wird aber bei energischer Einwirkung starksaurer Zinnchlorürlösung in der Hitze zu

[1] Berl. Ber., *24*, 3528.

Methylamin reduziert. Lag daher im erwähnten Reduktionsprodukte des Nitroacetamids Methylhydroxylamin vor, so mußte bei gesteigerter Einwirkung des Zinnchlorürs Methylamin gebildet werden.

Dieser Nachweis wurde auf doppeltem Wege versucht, sowohl qualitativ, als auch durch quantitative Bestimmung des nach energischer Reduktion durch Alkalien abspaltbaren Stickstoffs. Zu letzterem Zwecke wurden 0·1 *g* reinen Nitroacetamides zunächst wie bei *a* (p. 740) reduziert, hierauf die Reduktionsflüssigkeit mit einem Überschuß von Zinn und Salzsäure 2 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Endlich wurde nach Übersättigung mit Kali im Dampfstrome destilliert und das Destillat titriert. Es wurde hiebei 9·94 cm^3 $^1/_{10}$n-HCl verbraucht, was einer Abspaltung von 1·03 Atomen N entspricht. Zur Bestätigung dessen wurde noch 0·1102 *g* reines Ammoniumsalz mit der dreimal so großen Menge starksaurer Zinnchlorürlösung, als der berechneten entsprach, durch $1^1/_2$ Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, nachdem vorher eine Stunde bei gewöhnlicher Temperatur digeriert worden war. Die Reduktionsflüssigkeit in der gleichen Weise wie früher behandelt ergab ein Destillat, für das 19·52 cm^3 $^1/_{10}$n-HCl verbraucht wurden, entsprechend einer Abspaltung von 2·15 Atomen N. Der qualitative Nachweis wurde zugleich mit der Untersuchung verbunden, ob die energische Reduktion etwa zur Bildung von Amidoessigsäure führe. Nach Abscheidung des Zinns aus der Reduktionsflüssigkeit wurde diese eingedunstet; der eine Teil des Rückstandes wurde in der bekannten Weise mit Kupferhydroxyd, sowie mit Bleihydroxyd auf Amidoessigsäure untersucht, der andere Teil mit absolutem Alkohol extrahiert und der in Lösung gegangene Anteil auf Methylamin geprüft. Es konnte keiner der beiden Körper aufgefunden werden.

Dadurch ist wohl mit Sicherheit nachgewiesen, daß bei gemäßigter Reduktion Methylhydroxylamin nicht entsteht, denn in diesem Falle hätte die energische Reduktion zur Bildung des leicht erkennbaren Methylamins und zur Abspaltung zweier Atome Stickstoff führen müssen. Der negative Ausfall der Probe auf Amidoessigsäure würde auch die Bildung

von *N*-Hydroxylaminoessigsäure ausschließen. Doch möchte ich diesen letzteren Befund, aus welchem für die Konstitution des Nitroacetamides sehr wichtige Folgerungen zu ziehen wären, solange nicht als endgültig betrachten, bevor ich nicht größere Mengen dieses Körpers der Reduktion unterzogen habe.

Es ist zu vermuten, daß die Reduktion in alkalischer Lösung zu anderen Produkten führen wird und ich hoffe, durch gemäßigte Einwirkung derartiger Agentien vor allem zum Isonitrosoacetamid zu gelangen.

Meine Versuche, auf synthetischem Wege zum Nitroacetamid zu gelangen, waren bisher erfolglos. Ich habe sowohl auf den nach Forcrand[1] und Steiner[2] dargestellten Nitroessigester wässeriges und alkoholisches Ammoniak in der Kältemischung, bei gewöhnlicher Temperatur und (im geschlossenen Rohr) bei 100° einwirken lassen, als auch die Umsetzung von Bromacetamid mit Silbernitrit unter verschiedenen Bedingungen versucht, ohne aber dabei die Bildung des aus Nitromalonamid erhaltenen Körpers zu beobachten. Ich werde die synthetischen Versuche auf dem letzteren Wege fortsetzen, und auch die Oxydation des Isonitrosoacetamides studieren, die vielleicht zu dem gewünschten Ergebnis führen wird. Der letztere Körper dürfte durch geeignete Spaltung des Isonitrosomalonamides sowie auf synthetischem Wege durch Amidierung des Isonitrosoessigesters zu erhalten sein.

Die bisherigen Ergebnisse dieser Untersuchung zusammenfassend müssen wir sowohl das Nitromalonamid, als auch das aus ihm abgespaltene Nitroacetamid als Verbindungen mit ausgesprochen desmotropem Charakter auffassen. Ihr Verhalten gegenüber Brom, die Eigenschaften der Bromderivate und deren Zurückführbarkeit auf Nitromethan zeigen, daß sie

---

[1] Compt. rend., *88*, 974.

[2] Berl. Ber., *15*, 2.

einerseits als echte Nitrokörper zu reagieren im stande sind, während ihre saure Natur gegenüber Alkalien, ihr Verhalten bei der Alkylierung, sowie die Umwandlung des einen der beiden Körper in ein Isonitrosoderivat noch auf eine zweite den Isonitrokörpern ähnliche Form hinweist. Ob der letzteren wirklich jene den bisher bekannten Isonitrokörpern zugeschriebene Struktur zukomme und in diesem Falle die abweichenden Eigentümlichkeiten unserer Verbindungen auf anderweitige Umlagerungen zurückzuführen sind, oder ob die Isonitrostruktur in unserem Falle überhaupt modifiziert ist, bleibt vorläufig noch fraglich. Die Untersuchungen werden weitergeführt.

Für die bereitwillige Unterstützung und rege Förderung dieser Arbeit möchte ich Herrn Professor K. B. Hofmann, in dessen Institut diese Untersuchung ausgeführt wird, meinen wärmsten Dank aussprechen.

Zum Begriffe der chemischen Valenz

von

Dr. **Jean Billitzer.**

(Vorgelegt in der Sitzung am 14. Jänner 1904.)

In letzter Zeit mehren sich die Versuche,[1] der Valenzlehre etwas von dem Unbefriedigenden und Unzureichenden zu nehmen, dessen sie voll ist und indem sich das Interesse der Chemiker auf den Ausbau dieses leitenden Prinzips konzentriert, werden die verschiedensten Richtungen eingeschlagen, der Lösung des Problems näher zu kommen. In fast allen Versuchen herrscht aber die Tendenz vor, die Valenz der Elemente als eine konstante Größe zu betrachten, die Verbindungen, in denen sich die Elemente mit geringerer Anzahl von Affinitäten beteiligen, als ungesättigt hinzustellen, also ein unveränderliches Sättigungsvermögen vorauszusetzen und Gründe zu finden, warum es sich in speziellen Fällen nicht voll betätigt.

Darnach müßte jedes Element eine prädominierende Valenz besitzen, unter allen Umständen alle seine Affinitätseinheiten zu betätigen suchen und die Bildung der gesättigten Verbindung sollte mit größter Abnahme der freien Energie erfolgen. Dies wäre aber nur möglich, wenn die chemische Affinität etwa mit Gravitationskräften oder überhaupt mit Energieäußerungen Ähnlichkeiten aufweisen würde, die von der Temperatur unbeeinflußt bleiben. Da aber die Arbeit, welche

[1] Vergl. Abegg, Videnskabs selskabets Skrifter No 12, Kristiania 1902. — Spiegel, Zeitschr. f. anorgan. Chemie, *29*, 365. — Hinrichsen, Zeitschr. f. phys. Chemie, *39*, 304 (1902). — Thiele, Lieb. Ann. *306*, 87, *308*, 213. — Abegg und Bodländer, Zeitschr. f. anorgan. Chemie, *20*, 453. — Werner, Lieb. Ann. *322*, 261 (1902). — Abegg, Zeitschr. f. anorgan. Chemie, *39*, 330 (1904).

bei einer chemischen Verbindung gewonnen werden kann und die Konstitution der Verbindung eine Funktion der Temperatur ist, bei welcher sie sich abspielt, kann man von keiner prädominierenden Valenz sprechen.

Selbst die eifrigsten Vertreter der konstanten Valenz werden sich ja kaum dazu verstehen, Kohlenstoff bei hoher Temperatur als vierwertig anzusprechen, wenn sie beobachten, daß unter diesen Verhältnissen nur Verbindungen entstehen, in denen der Kohlenstoff zwei Valenzen ausübt, Verbindungen des vierwertigen Kohlenstoffes aber in die des zweiwertigen übergehen. So bildet sich bei genügend hoher Temperatur quantitativ Kohlenoxyd aus Kohlensäure und es entsteht Acetylen aus Methan, Äthan, Äthylen etc.

Ist man aber dadurch gezwungen, die Valenz als etwas Wechselndes aufzufassen, so könnte es scheinen, als hätte dieser Begriff überhaupt die Existenzberechtigung verloren und als hieße es nur den Ausdruck des Gesetzes der multiplen Proportionen in einem Worte zusammenzufassen, wenn man von einer variablen chemischen Valenz spricht.

Diesem Vorwurfe wird man aber entgehen, wenn man eine Gesetzmäßigkeit für den Wechsel der Valenz findet, die mehr auszusagen vermag als das Gesetz der multiplen Proportionen für sich allein.

I.

Vom Standpunkte der Thermodynamik und dem Gesetze der multiplen Proportionen müssen wir jeder nur denkbaren chemischen Verbindung auch eine bestimmte Existenzfähigkeit zusprechen, wenn wir nur die Bedingungen realisieren können, unter denen sie sich bildet. Der Valenz eines elementaren Atomes ist a priori keine Grenze gesetzt, doch wird die Wahrscheinlichkeit für die Bildung einer Verbindung, in welcher einem Elemente eine sehr große Valenz zukommt, sehr klein.

Vermag ein Element mit einem zweiten unter bestimmten Verhältnissen mehrere Verbindungen in mehreren Valenzstufen zu liefern, so können sie gleichzeitig entstehen und nebeneinander bestehen, wenn die Arbeiten, die bei ihrer

Bildung gewonnen werden können, nicht allzu verschieden sind. So bildet sich Kohlenoxyd neben Kohlensäure bei Temperaturen von 2000 bis 4000° aus den Elementen und es stellt sich ein bestimmter Gleichgewichtszustand her, der durch Druck (Konzentration) und Temperatur bestimmt ist. Der Kohlenstoff betätigt sich also gleichzeitig in zwei Valenzstufen und es hat nur dann einen Sinn, ihm eine bestimmte Valenz zuzuschreiben, wenn die Bildung von CO_2 oder die von CO vollständig oder zumindestens besonders bevorzugt ist. Unterhalb 1500° und 0·001 Atm. entfaltet der Kohlenstoff dem Sauerstoff gegenüber vier Valenzen, oberhalb 4000° bei demselben Drucke übt er nur mehr zwei Valenzen aus (vorausgesetzt, daß O mindestens zweiwertig bleibt), während er etwas über 2000° bei demselben Druck ebensogut als zweiwertiges wie als vierwertiges Element in Aktion tritt.

In ähnlicher Weise bildet sich im Flammenbogen zwischen Kohlenelektroden in einer Wasserstoffatmosphäre Acetylen, während Methan, Äthan, Äthylen etc. unter denselben Bedingungen in Acetylen übergehen. Bei niedereren Temperaturen sind wieder die Verbindungen des vierwertigen Kohlenstoffes die beständigsten und sie bilden sich aus Acetylen, wenn man die Gase mit Wasserstoff gemengt über Platinschwamm leitet, Acetylen mit Reduktionsmitteln behandelt oder sie der elektrolytischen Reduktion unterwirft. Ja, es fragt sich, ob Calciumcarbid z. B. nicht im Momente des Entstehens als eine Verbindung des einwertigen Kohlenstoffes anzusehen ist, die erst später in ein typisches Acetylenderivat übergeht.

Jedenfalls sind sowohl CaC_2 wie C_2H_2, CO, CS u. s. f. bei den Temperatur- und Druckverhältnissen, unter denen sie die stabilsten Verbindungen sind, unbedingt auch als gesättigte[1] Verbindungen anzusehen. Ungesättigt werden sie erst bei tieferen Temperaturen, wenn der Kohlenstoff, den sie enthalten, wieder vier Valenzen

[1] Denn gesättigt muß man eine Verbindung nennen, die aus zwei Elementen besteht, sobald von dem einen Elemente nichts mehr aufgenommen werden kann. Dieses Verhältnis ändert sich mit der Temperatur; Acetylen addiert Wasserstoff bei Zimmertemperatur, nicht aber bei 4000°.

zu betätigen sucht.[1] Und es ist wohl möglich, daß bei der Temperatur des Lichtbogens CH Moleküle beständig sind, die bei der raschen Abkühlung im Momente des Verlassens der Funkenstrecke nach dem Gesetze der Reaktionsstufen die nächstliegende Verbindung, das heißt die bei tieferer Temperatur nächst beständigere Stufe: C_2H_2 liefern. Dies ist zwar rein hypothetisch, sicher aber ist Acetylen bei den Versuchsverhältnissen, bei denen es die beständigste Kohlenstoff-Wasserstoffverbindung vorstellt, $\overset{II}{CH}—\overset{II}{CH}$ zu schreiben, denn die Charakteristika der doppelten Bindung, z. B. die Additionsfähigkeit geht ihm dort ab.

Erst bei tieferen Temperaturen kann es den Charakter einer ungesättigten Verbindung erlangen. Unter den freilich noch kaum bekannten Bedingungen, unter welchen Kohlenstoff dreiwertig ist,[2] ginge es dann in $HC = HC$ endlich in $HC \equiv CH$ über.[3]

Bekanntlich ist die Chemie des Kohlenstoffes die der zahllosen instabilen Verbindungen, welche ihre relative Beständigkeit der Reaktionsträgheit des Kohlenstoffes verdanken. Dieser Trägheit ist es auch zuzuschreiben, daß Acetylen beim Abkühlen nicht spontan in Methan und Kohlenstoff zerfällt, sondern nur sehr reaktions- und additionsfähig wird. Es bleibt aber zunächst noch offen, ob die Affinitätseinheiten, die kontinuierlich beim Abkühlen hinzutreten, freibleiben oder durch die doppelte respektive dreifache Bindung gegen Kohlenstoff abgesättigt werden.

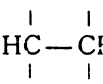
---

[1] Abegg erwähnt schon l. c. p. 5 vorrübergehend, daß die Valenz von Druck und Temperatur beeinflußt werden dürfte; er führt die Vorstellungen, die er sich darüber bildet, nicht aus und geht sofort auf andere Fragen über, aus deren Erörterung hervorgeht, daß sich seine Ansichten mit den hier geäußerten durchaus nicht decken und sie zur Hauptsache auf dem Atombegriffe fußen.

[2] Vielleicht wird man diese Versuchsbedingungen durch das Studium der Dissoziation des C_2H_4 bei höheren Temperaturen bestimmen können.

[3] Ich möchte hier nochmals betonen, daß ich im Acetylen bei Zimmertemperatur eine Verbindung des vierwertigen Kohlenstoffes sehe, bei der Temperatur des elektrischen Lichtbogens die Existenz vierwertiger Kohlenstoffatome aber kaum für möglich halte.

Hinrichsen[1] glaubt an die Möglichkeit freier Valenzen, hält die Maximalvalenz für konstant und schreibt Acetylen:



Diese Ansicht läßt sich zwar rechtfertigen, wenn man davon ausgeht, daß die Maximalvalenzen unveränderliche Größen sind. Da sie uns aber die großen Vorteile nimmt, welche die Einführung dreifacher Bindungen für die organische Chemie besitzt und sie dem »chemischen Gefühle« unbedingt widerspricht (wäre es doch kaum denkbar, daß Acetylen neben Sauerstoff, Wasserstoff etc. beständig sein könnte, es wäre nicht einzusehen, warum bei der Addition nicht Moleküle $H_3C{-}\overset{IV}{C}H_2$ entstehen können oder $\overset{III}{C}H_2$; noch schwieriger wäre

es, sich vorzustellen, daß H im Acetylen durch Metalle vertreten werden kann, ohne daß gleichzeitig eine Addition eintritt, abgesehen davon, daß die Stereoisomerie der Körper vom Typus der Malon- oder Fumarsäure etc. unverständlich würde u. dgl. m.), so ist diese Ansicht unbedingt abzulehnen, solange keine beweiskräftigen Argumente zu ihrer Stütze erbracht werden können. Gegen ihre Richtigkeit scheint mir aber noch folgendes Zahlenmaterial mit hinreichender Wahrscheinlichkeit zu sprechen.

Der additive Charakter der Bildungswärme organischer Körper ist eine Beziehung, die zwar nicht scharf erfüllt, in der überwiegenden Mehrzahl der Fälle aber mit genügender Annäherung befolgt wird, um zu gewissen Schlüssen zu berechtigen. Und man kann im allgemeinen die Bildungswärme der Kohlenwasserstoffe berechnen,[2] wenn man für eine Bindung

$$(C{-}C) = -5{\cdot}7 \text{ cal.} \quad (C{-}H) = 4{\cdot}3 \text{ cal.} \quad (C \equiv C) = -61{\cdot}8 \text{ cal}$$

einsetzt.

---

[1] Zeitschr. f. phys. Chemie, *39*, 304 (1902).

[2] Van t'Hoff, Vorlesungen, 3. Heft, 2. Aufl., p. 101.

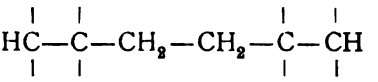
Entspräche das Acetylen der Formel

so hätten wir seine Bildungswärme:

$$(C—C)+2(C—H) = -5,7+2\times 4\cdot 3 = +2\cdot 9 \text{ cal}$$

zu erwarten statt der gefundenen $-53\cdot 2$ cal![1]

Für das Dipropargyl



ergäbe sich ebenso

$$5(C—C)+6(C—H) = -2\cdot 7 \text{ cal}$$

statt $-113\cdot 4$ cal!, während die Formel

$$HC\equiv C—CH_2—CH_2—C\equiv CH:$$

$$2(C\equiv C)+3(C—C)+6(C—H) =$$

$$= -2\times 61\cdot 8\pm -3\times 5\cdot 7+6\times 4\cdot 3 = -114\cdot 9 \text{ cal}$$

erwarten läßt, ein Resultat, das mit dem gefundenen Werte $-113\cdot 4$ in bester Übereinstimmung steht. Und Abweichungen von ähnlicher Größe erhalten wir, wenn die doppelte Bindung im Äthylen z. B. als $\dot{C}H_2—\dot{C}H_2$ hingestellt wird.

Angesichts dieser Verhältnisse haben wir daher nicht anzunehmen, daß Acetylen eine ungesättigte Verbindung in des Wortes prägnantester Bedeutung ist, es trägt keine freien Valenzen und ist nur dem Wasserstoff gegenüber ungesättigt, weil zwei Kohlenstoffatome bei gewöhnlicher Temperatur mehr

---

[1] Die Abweichung läßt sich auch nicht mit der Annahme vereinen, daß C hierin zweiwertig ist, weil erfahrungsmäßig gerade die ersten Bindungen mit großer Wärmeabgabe verbunden sind, die Wärmebindung bei der Bildung des Acetylens müßte rätselhaft bleiben.

als zwei Wasserstoffe binden können (im selben Sinne ist Äthan aber auch noch eine ungesättigte Kohlenwasserstoffverbindung) und Acetylen also keine stabile Kohlenwasserstoffverbindung in diesem Temperaturgebiete vorstellt (wenn es auch bei genügend hohen Temperaturen als gesättigt zu betrachten ist). Ebenso wie aber der Eintritt jedes neuen Chloratomes bei der Substitution in Methan mit verschiedener Wärmetönung begleitet ist, wie der Bindung C = O ein ganz anderer Wert zukommt als 2×(C—O—), ist auch C = C nicht gleich 2×(C—C); C≡C nicht gleich 3×(C—C), weil jede neue Bindung von einem Kohlenstoffatome zum anderen den Affinitätscharakter des Moleküles beeinflußt, Molekularvolumen, Molekularrefraktion, spezifische Wärme und Siedepunkt, vier Größen, die gleichfalls annähernd additiven Charakter tragen, werden in ganz entsprechender Weise beeinflußt, wenn C≡C oder C = C an Stelle eines C—C oder C = O an Stelle von C—O—C tritt.

Der Energieinhalt einer dreifachen Bindung ist bei Zimmertemperatur viel größer als der dreier einfacher. Beim Ersatz der dreifachen Bindung durch die entsprechende Anzahl C—H oder C—Br, C—Cl etc. kann eine ganz bedeutende Arbeit geleistet werden und dies verleiht der dreifachen Bindung eben ihre große Additions- und Reaktionsfähigkeit.[1] Acetylen ist also bei Zimmertemperatur unbeständig, weil die Affinität des Kohlenstoffes zu Wasserstoff (Chlor, Brom etc.) bei dieser Temperatur größer ist, wie die von einem Kohlenstoffatom zum anderen (aus demselben Grunde sind Äthylen und Äthan, wenn auch in geringerem Grade, unbeständig und an Wasserstoff ungesättigt zu nennen). Bei hoher Temperatur kann sich das Verhältnis umkehren, die Affinität von Kohlenstoff zu Kohlenstoff größer werden. Haben wir es aber schon wahrscheinlich gemacht, daß Acetylen in diesem Temperaturgebiete $\overset{II}{HC}—\overset{II}{CH}$ vorstellt, so werden wir weiter sehen, daß alle Elemente bei

[1] Daß Acetylen bei der Absättigung durch Wasserstoff Äthylen, endlich Äthan und nicht sofort das beständigste Methan liefert, ist wieder nur ein Ausdruck des Gesetzes der Reaktionsstufen.

hohen Temperaturen weniger Affinitätseinheiten betätigen als bei tiefen. Könnte ein Wasserstoffatom mehrere Valenzen tragen, so wären Moleküle CH, CH_2, CH_3 wahrscheinlich bei Zimmertemperatur ebenso existenzfähig,[1] wie CO und CS.

Da aber keine einzige Verbindung bekannt ist, in welcher Wasserstoff mehr als einwertig ist, müssen wir annehmen, daß in den hypothetischen CH-Molekülen freie Valenzen auftreten, sobald C beim Übertritt in weniger hohe Temperaturen zwei-, drei- und vierwertig wird. Da aber freie Valenzen nur intermediär auftreten können, werden sie sich sofort durch sukzessive Bildung von $\overset{II}{C}H-\overset{II}{C}H \rightarrow H\overset{III}{C}=\overset{III}{C}H \rightarrow H\overset{IV}{C}\equiv\overset{IV}{C}H$ absättigen. Sauerstoff und Schwefel können aber mehr als zwei Valenzen tragen. Bei den Temperaturen, in welchen sie als einzige Produkte entstehen, sind $C\overset{II}{=}O$ und $C\overset{II}{=}S$ gesättigt. Sinkt die Temperatur des Kohlenoxydes, so werden immer mehr $C=O$ Moleküle in $C\overset{IV}{\equiv}O$ übergehen, endlich bei genügend tiefen Temperaturen wohl quantitativ $C\equiv O$ bilden. Dasselbe gilt mut. mut. für CS. In beiden letzteren Fällen ist die Bildung eines Moleküls mit zwei Kohlenstoffen nicht notwendig.

Auf p. 747 haben wir gesehen, daß sich die Valenz des Kohlenstoffes nicht sprungweise ändert, sondern daß sie allmählich mit der Temperatur abnimmt (wir werden dasselbe bei allen Elementen wiederfinden). Nach dem Gesetze der konstanten und multiplen Proportionen können aber nur ganze Affinitätseinheiten in Wirkung treten. Verbindungen der Form C_nO_m, wo n und m keine ganzen Zahlen sind, müssen wir als unmöglich bezeichnen und so äußert sich der Wechsel der Valenz in der Verschiebung des Gleichgewichtes (bei Anwesenheit äquivalenter Mengen) zwischen zwei Verbindungsstufen desselben Elementes zu Gunsten der einen oder der anderen. Wir sahen, daß Kohlenstoff bei rund 2200° und 0·001 Atm. dem Sauerstoffe gegenüber ebensowohl oder ebensowenig vier wie zwei Valenzen ausübt. Wenn es nun auch nicht gelungen ist, eine Zwischenstufe wie etwa $\overset{III}{C_2}\overset{II}{O_3}$

[1] Berthelot hat auch ein Kohlenstoffsuboxyd C_2O beschrieben.

darzustellen,[1] spricht doch das von Gomberg[2] isolierte Triphenylmethyl beredt genug für die Existenz eines dreiwertigen Kohlenstoffes.

Die Valenz läßt sich also nur dann durch eine ganze Zahl ausdrücken, wenn etwa zwei Elemente quantitativ unter Bildung einer einzigen Verbindung zusammentreten, ohne daß hiezu ein Überschuß des einen oder anderen erforderlich ist, ohne daß ein Teil der Grundstoffe unverbunden bleibt. Einwertig würden wir danach zwei Elemente nennen, die nach der Gleichung:

$$nA + nB = nAB$$

reagieren würden; erfolgte die Bildung von AB aber nicht vollständig, hätten wir es mit einer Relation:

$$nA+nB = mAB+(n-m)A+(n-m)B$$

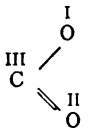
oder allgemein, wenn wir das van't Hoff'sche $\rightleftarrows$ einführen, mit

$$A+B \rightleftarrows AB$$

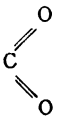
zu tun (das $\rightleftarrows$ Zeichen benützen wir hier nur dann, wenn die Reaktion nicht vollständig ist, das Gleichheitszeichen, wenn die Reaktion zu Ende geht; im Grenzfalle geht also $\rightleftarrows$ in $=$ über), so ließe sich die Valenz durch keine ganze Zahl ausdrücken, sei es, daß die Valenz des einen Elementes kleiner wie eins oder die des andern größer wie eins wäre. Die typischen Gleichungen für höhere ganzzahlige Valenzen wären:

---

[1] Es ist auch durchaus unwahrscheinlich, daß eine solche Verbindung isoliert werden wird, weil O in diesen Temperaturgebieten schon dem einwertigen Zustande zustrebt und also Moleküle



möglich sind, die beim Abkühlen wieder



bilden, auch C≡O wäre vielleicht nicht undenkbar.

[2] Berl. Ber., *33*, 3150.

$$2nA+nB = nAB_2 \qquad 3nA+nB = nBA_3 \text{ u. s. f.,}$$

dagegen würden die Gleichungen:

$$2nA+nB \rightleftarrows nBA_2 \qquad 3nA+nB \rightleftarrows nBA_3 \text{ u. s. f.,}$$

anzeigen, daß die Reaktion von links nach rechts nicht zu Ende geht, daß sich ein Gleichgewicht herstellt, in welchem ein Teil der freien Elemente unverbunden bleibt, daß also die Valenz durch keine ganze Zahl ausgedrückt werden kann. Zum selben Ergebnisse führen natürlich Gleichungen, wie:

$$nA+anB = uAB+vAB_2+wAB_3+\ldots$$
$$nA+nB \rightleftarrows uAB+vAB_2+wAB_3-\ldots \text{u. s. f.}$$

Ein Element tritt also nur im Grenzfalle mit ganzzahliger Valenz in eine Verbindung ein und die Valenz eines Elementes zu einem andern kann die unendliche Zahlenreihe von Null bis zu einem Maximalwerte durchlaufen. Nur in ganz speziellen Grenzfällen, die wir bei unserer geringen Kenntnis der chemischen Gleichgewichte nur selten angeben können, wird die Valenz einen ganzen Zahlenwert annehmen. So kann ja auch ein Salz, das zur Hydratbildung befähigt ist, in unendlich vielen Verhältnissen mit Wasser zusammentreten und nur unter ganz bestimmten Bedingungen bildet sich lediglich ein Hydrat in ganzzahligem Verhältnisse, $CuSO_4$ tritt beispielsweise mit Wasser in allen unendlich zahlreichen Verhältnissen von $CuSO_4$, $O\,H_2O$ bis $CuSO_4$, $5H_2O$ zu festem Hydrat zusammen und nur unter ganz bestimmten Konzentrations- und Druckverhältnissen bildet sich ausschließlich ein bestimmtes Hydrat, wie $CuSO_4$, H_2O, $CuSO_4$, $3H_2O$ etc. So bilden sich aus Wasser, dem man $FeCl_3$ in steigendem Verhältnisse zusetzt, alle möglichen Zwischenzustände, d. h. Mischungen bestimmter Hydrate und nur bei genau fixierbaren Bedingungen scheidet sich ein reines Hydrat als feste Phase aus. Die reinen chemischen Verbindungen, allgemeiner gesprochen die chemischen Individuen stellen gleichsam solche Phasen vor, die nur unter ganz definierten Bedingungen unter völligem Verschwinden der Komponenten, aus denen sie entstehen, gewonnen werden können, während unendlich viele Zwischenzustände erhalten werden, in welchen

man es mit einem Gemische der Komponenten mit dem Endprodukte zu tun hat und in welchen sich für die Valenz der einzelnen Grundstoffe keine ganze Zahl angeben läßt.[1]

Kann hienach ein Element einem zweiten gegenüber, je nach der Wahl der Versuchsbedingungen (Druck und Temperatur), unendlich viele Valenzzahlen betätigen, so können auch ganzzahlige Valenzen auf mehrfache Weise entstehen, denn sowohl in:

$$nA+3nB = nAB_3 \text{ als in}$$

$$nA+3nB = \frac{n}{2}AB_2 + \frac{n}{2}AB_4$$

hätten wir A als dreiwertig anzusprechen, wenn B einwertig ist. Tatsächlich haben wir in diesem Sinne von einer Dreiwertigkeit des Kohlenstoffes im Kohlenoxyd-Kohlensäure-Gemische gesprochen. Man könnte dies als ganz verfehlt hinstellen und sich dabei etwa darauf stützen, daß Verbindungen CH_3, CCl_3 u. s. f. niemals haben isoliert werden können; wird dieser Einwand schon durch die Existenzfähigkeit des Triphenylmethyls zum Teile entkräftet, so glaube ich, daß er auch aus andern Gründen nicht angemessen sein dürfte. Hatten wir früher gesehen, daß die Valenz sich kontinuierlich mit der Temperatur ändert, so mußte es auffallen, daß dieser Übergang sich bei den betrachteten Kohlenstoffverbindungen nur in Sauerstoff-, Schwefel-, endlich in Wasserstoffverbindungen greifbar äußerte, die mehr als ein C enthalten. Wasserstoff- oder Halogenverbindungen, die nur ein C im Molekül enthalten, konnten wir nicht als Beispiel anführen. Kommt es hier zum Ausdrucke, daß neben der Affinität eines Elementes zum andern auch die Affinität gleichartiger Atome und Moleküle in Betracht zu ziehen ist, so scheint es, als bildeten sich vorzugsweise Komplexe, die nur bei einem Wechsel der Valenz der Elemente (mit der Temperatur etc.), aus denen sie zusammengesetzt sind, bestehen bleiben können, ohne sich umsetzen zu müssen, in denen, mit anderen Worten, beim Abkühlen keine »freien« Valenzen intermediär auftreten. So ist es nicht notwendig, daß

[1] Auch die Bildung »unbestimmter« Molekularverbindungen fällt in diese Kategorie.

sich CO umsetzt, wenn der Kohlenstoff gradatim aus dem zweiwertigen in den vierwertigen Zustand übergeht, weil auch der enthaltene Sauerstoff eine ähnliche Wandlung erfahren kann — wir betrachten hier nur die Abkühlung reinen CO Gases; für das Gleichgewicht zwischen C, O_2, CO und CO_2 käme selbstverständlich noch das Verhältnis der Neigung des C und O in den vierwertigen Zustand überzugehen, Konz. etc. zur Geltung und selbst beim CO allein wären streng genommen Dissoziation etc. zu berücksichtigen.

Ebenso kann der Komplex CH = CH erhalten bleiben, wenn der Kohlenstoff vierwertig wird, indem die doppelte Bindung der dreifachen gradatim Platz macht. Dagegen müßte sich ein CH, CH_2, CH_3 etc. umsetzen, um die intermediär auftretenden »freien« Valenzen bei der Zunahme der Valenz des Kohlenstoffes abzusättigen.

Endlich mag darauf hingewiesen werden, daß zunächst nur von der Valenz eines Elementes zu einem andern die Rede sein soll und daß es sich a priori nicht sagen läßt, ob die Valenz, die C dem O gegenüber betätigt, dieselbe ist, die es H gegenüber annimmt (ein Punkt, auf den wir zurückkommen werden).

Freilich wird dem Chemiker mehr daran gelegen sein, zu erfahren, welche hylotropen Formen im Reaktionsgemische vorhanden sind, als den Mittelwert der betätigten Valenzzahlen zu kennen. Außer der zuletzt angegebenen Vermutung läßt sich aber allgemein nur sagen, daß die Valenzzahlen, die bei tieferen Temperaturen maßgebend sind, bei genügend hohen Temperaturen gar nicht mehr in Wirkung treten und vice versa. Warum aber einzelne Zwischenstufen bei dem kontinuierlichen Wechsel der Valenz gar nicht in hylotropen Formen auftreten (z. B. Verbindungen des dreiwertigen S mit einwertigen Elementen, des vierwertigen P, Sb u. s. f.) läßt sich nicht allgemein beantworten, auch von den Salzhydraten sind gewisse Zwischenstufen, wie etwa $CuSO_4$, $4H_2O$ nicht in hylotropen Formen zu erhalten (ebenso ist das Temperaturgebiet der Mischbarkeit in allen Verhältnissen für Flüssigkeiten ein begrenztes, dieses Gebiet weist vielleicht einige Ähnlichkeit auf mit dem fehlenden Zwischengebiete für die Valenzeinheiten).

Möglicherweise sind aber solche Zwischenstufen noch nicht isoliert worden, weil die Bedingungen, unter denen sie existenzfähig wären, nicht erfüllt wurden.

Obwohl im Vorhergehenden des knapperen Ausdruckes wegen und als Stütze für die Anschauung mehrmals von Molekülen und Atomen die Rede war, sind die bisher entwickelten Vorstellungen von jeder Molekulartheorie unabhängig (soweit der Valenzbegriff überhaupt davon unabhängig ist); will man aber die Anschauungen der kinetischen Gastheorie zur Diskussion heranziehen, so hat man in Betracht zu ziehen, daß die fortschreitende Bewegung der einzelnen Moleküle eines Gases, aber wohl auch einer Flüssigkeit durch das Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilungsgesetz bestimmt wird. Da nun die in einem Gase enthaltene Bewegungsenergie nur zu einem Teile die fortschreitende Bewegung der Moleküle erhält, zum andern Teile aber in der Bewegung der einzelnen Atome im Molekülverbande enthalten ist, die kinetische Energie der Moleküle aber in bestimmtem Verhältnisse zur Gesamtenergie steht und die Bindungsfähigkeit direkt bestimmt, sieht man, daß die Valenz wie die kinetische Energie von Molekül zu Molekül verschieden sein muß und wie diese um einen wahrscheinlichsten Wert schwanken wird. Mit steigender Temperatur nimmt aber die kinetische Energie zu, die innere Bewegung wird immer lebhafter und läßt die Valenz gradatim sinken. Auch hier wird man also zu der Ansicht geführt, daß die Valenz nur im Grenzfalle durch eine ganze Zahl auszudrücken ist und daß sie im übrigen mit zunehmender Temperatur abnehmen muß.

Die Valenz eines Elementes ist also eine Größe, die nur unter bestimmten Versuchsbedingungen einen bestimmten Wert besitzt, sie ist zunächst eine Funktion der Temperatur und wenn die Bildung einer Verbindung mit einer Volumänderung verbunden ist, auch des Druckes. Die Bildung von Acetylen aus Kohlenstoff und H_2 ist mit keiner nennenswerten Volumsänderung verbunden (weil das Volumen des festen Kohlenstoffes vernachlässigt werden kann), sie wird also vom Drucke kaum beeinflußt werden. Die Bildung gesättigter Kohlenwasserstoffe aus Acetylen unter Kohlenstoffabscheidung

ist aber mit einer Volumabnahme verbunden, Druckerhöhung wird sie daher begünstigen; dies mag ein Grund dafür sein, daß Acetylen durch Druck zur Explosion gebracht werden kann (neben der gesteigerten Reaktionsgeschwindigkeit, die aber auch bei Gegenwart von Platinschwamm vorhanden ist, ohne daß Acetylen explodiert).

Die Bildung von CO+O aus CO_2 ist ebenfalls mit einer Volumsvergrößerung verbunden und der Übergang des Kohlenstoffes in den zweiwertigen Zustand wird hier also durch eine Druckabnahme begünstigt.

So fand Le Chatelier:[1]

Moleküle CO in Prozenten neben CO_2 bei 3000°

0·001	0·01	0·1	1	10	100 Atmosphären
94	80	60	40	21	10

Aber eben der Umstand, daß die Valenz unter verschiedenen Bedingungen verschieden, bei gleichen Verhältnissen aber konstant ist, vermehrt im Verein mit der Reaktionsträgheit die reiche Mannigfaltigkeit der Kohlenstoffverbindungen; dazu tritt noch das von Ostwald[2] ausgesprochene Gesetz der Reaktionsstufen, demzufolge in der Regel bei allen chemischen Vorgängen nicht gleich der beständigste Zustand erreicht wird, sondern zuerst der nächstliegende, d. i. der unter allen möglichen Zuständen wenigst beständige,[3] und so wächst der Formenreichtum der isolierbaren Verbindungen ins Unermeßliche.

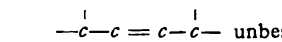
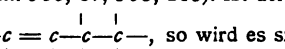
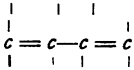
II.

Die Wertigkeit zweier Elemente ist also nur unter vergleichbaren Umständen vergleichbar, die Affinitätsäußerungen

---

[1] Zeitschr. f. phys. Chemie, 2, 782 (1888).

[2] Grundlinien der anorg. Chemie, 215.

[3] Eine solche Regel liegt, glaube ich, auch der Thiele'schen Lehre von den Partialvalenzen zu Grunde (Lieb. Ann. *306*, 87; *308*, 213). Ist der Komplex  unbeständiger wie  , so wird es sich zuerst aus  bilden und dies dürfte den eigentlichen Inhalt der Lehre von den Partialvalenzen ausmachen.

lassen sich aber an der Hand der Arbeit, welche eine Verbindung leisten kann, messend verfolgen. Soll es verglichen werden können, ob die Elemente der Vertikalreihen des periodischen Systemes gleiche Wertigkeit besitzen, so ist dies bei vergleichbaren Temperaturen zu prüfen.

In übereinstimmenden Zuständen befinden sich nun die Elemente nach van der Waals bei übereinstimmenden Temperaturen, d. h. gleichen Fraktionen der kritischen Temperaturen. Diese sind uns freilich nur selten bekannt, da aber die kritischen Drucke meist nicht allzusehr verschieden sind, stellen die Siedepunkte ziemlich annähernd übereinstimmende Temperaturen vor.

Auch für die Arbeitsleistung, also die Abnahme der freien Energie bei der Bildung chemischer Verbindungen fehlen uns meist die diesbezüglichen Daten und wir sind auf die begleitenden Wärmetönungen angewiesen, die bei gewöhnlicher Temperatur zwar differieren, in der Regel der Arbeitsleistung aber parallel gehen.

Am rationellsten wäre es also, die Wertigkeit durch die Gleichgewichte bei übereinstimmenden Temperaturen auszudrücken, wir werden uns aber von der Wahrheit nur wenig entfernen, wenn wir die Temperaturen auf den Siedepunkt beziehen und — allerdings mit Vorsicht — die Wärmetönungen in Betracht ziehen, die bei der Verbindung auftreten.

Wir erhalten nun ein ungefähres Bild der Verschiebungen des Gleichgewichtes zwischen den Verbindungen mehrerer Valenzstufen, also der Verschiebung der Wertigkeit eines Elementes mit der Temperatur, wenn wir die bezüglichen Bildungswärmen ins Auge fassen, weil bei sehr tiefen Temperaturen immer die Verbindungen mit größter Bildungswärme bevorzugt sein müssen (beim absoluten Nullpunkt ist die Verbindung mit größter Wärmetönung die beständigste), während mit ansteigender Temperatur die Reaktionen zu Gunsten der kleineren Wärmetönungen endlich der negativen sich verschieben.

So zeigen die Reihen

1.	Cu_2O....2×204 K,[1]	CuBr..... 250 K,
	CuO ..... 372 K,	$CuBr_2$ ..... 326 K,

$CuCl$..... 329 K, Cu_2S...2×91·5 K,
$CuCl_2$ ..... 516 K, [CuS ..... 81 K],

daß Kupfer beim absoluten Nullpunkte mindestens zweiwertig ist, auch bei gewöhnlicher Temperatur noch eher als zweiwertig zu bezeichnen ist (außer vielleicht S gegenüber, wie es übrigens beim schwerer flüchtigen S nach dem Bisherigen zu erwarten war), bei höheren aber einwertig wird. (Vorausgesetzt, daß sich die Reihenfolge der Bildungswärmen bei höherer Temperatur nicht umkehrt, was aber durchaus unwahrscheinlich wäre und nur bei Cu_2S und CuS der Fall sein dürfte.)

Ebenso finden wir:

2. NH_3 ..... 120 K
NH_3 aq ..... 204 K
NH_4NO_3 ..... 880 K
NH_4NO_2 ..... 649 K
NH_4N_3 ..... —265 K
N_2H_4 aq ..... —2× 42 K
HNO_3 aq ..... 491 K
HNO_2 aq ..... — 34 K
[HNO aq ..... —237 K]
N_3H aq..... —621 K
N_2O_5 { Gas..... 0 K; fest..... +131 K
N_2O_4..... — 26 K
NO_2..... — 77 K
N_2O_3..... ?
NO ..... —216 K
N_2O..... —2× 92 K

3. PCl_5.... 1050 K PBr_5... 591 K
PCl_3.... 755 K PBr_3... 448 K PJ_3.... 109 K
PJ_2.... 99 K

PH_3 .... 43 K (116 K Berthelot) P_2O_5...2063 K
$(PH_2)_2$... ? P_2O_3...1251 K
P_2H ....2×44 K

[1] K = 0·1 Cal = 100 cal. Die angeführten Zahlen sind dem Ostwaldschen Lehrbuch entnommen.

4. As_2O_5 ..... 2194 K
   As_2O_3 ..... 1547 K

5. $SbCl_5$ ..... 1049 K H_3SbO_3 ..... 837 K
   $SbCl_3$ ..... 914 K H_3SbO_4 ..... 1144 K

6. CO_2 .... 680 K CH_4 ..... 165 K
   CO .... 263 K $^1/_2(C_2H_6)$ ... 110 K
   $^1/_3(C_3H_8)$ ... 90 K
   $^1/_4(C_4H_{10})$ ... 73 K
   u. s. f.
   } normale Reihe bei konst. Volumen

   $^1/_2(C_2H_4)$ ..... — 64 K
   $^1/_2(C_2H_2)$ ..... —266 K
   } konst. Volumen

7. SO_3 ..... 1011 K H_2SO_4 aq ..... 1425 K
   SO_2 ..... 711 K H_2SO_3 aq ..... 788 K
   SO ..... ? H_2SO_2 aq ..... 109 K

8. H_2SeO_4 aq ..... 1452 K $SeCl_4$ .... 462 K
   H_2SeO_3 aq ..... 563 K Se_2Cl_2 ... 222 K

9. H_2TeO_4 aq ..... 985 K $TeCl_4$ .... 774 K
   H_2TeO_3 aq ..... 773 K Te_2Cl_2 .... —

10. $H+4O+Cl+aq = HClO_4$ aq ... +386 K
    $H+3O+Cl+aq = HClO_3$ aq ... +240 K
    $H+O+Cl+aq = HClO$ aq ... +300 K

    $HClO_4$ aq .... + 88 K (Lösungswärme +203 K!)
    $HClO_3$ aq .... —102 K (Lösungswärme ?)
    HClO aq .... + 47 K (Lösungswärme ?)

    $HClO_4$ ..... 183 K
    $HClO_3$ ..... ?
    HClO ..... — 42 K (?)
    Cl_2O ..... $-2\times$ 89 K

11. $HBrO_3$ aq ..... —218 K $HBrO_3$?
    HBrO aq ..... — 81 K HBrO ?

12. HJO_4.... 490 K JCl_3.... 215 K
HJO_3.... 240 K JCl.... 58 K JBr... 25 K

13. $FeCl_3$..... 961 K $Fe(OH)_3$..... 956 K
$FeCl_2$..... 821 K $Fe(OH)_2$..... 683 K

14. $HgCl_2$... 533 K $HgBr_2$... 405 K HgJ_2... 242 K
$HgCl$... 292 K $HgBr$... 241 K HgJ... 141 K

15. $SnCl_4$..... 1273 K
$SnCl_2$..... 808 K

16. $AuCl_3$... 228 K $AuBr_3$... 88 K AuJ_3... ?
$AuCl$... 58 K $AuBr$...— 1 K AuJ...—55 K

17. Na_2PtCl_6..... 846 K
Na_2PtCl_4..... 416 K

18. $Pd(OH)_4$... 304 K (aus $Pd+2O+2H_2O$)
$Pd(OH)_2$... 227 K (aus $Pd+O+H_2O$)

K_2PdCl_6..... 791 K
K_2PdCl_4..... 475 K

Überall findet man, daß die Elemente bei ihrer Verbindung größere Wärmetönungen liefern, wenn sie mit mehr Valenzen in dieselben treten. Um aus den Wärmetönungen die Arbeitsleistungen zu berechnen, müßte man ihre Temperaturkoeffizienten kennen, sie geben also nur ein orientierendes Bild, doch ist die durchgehende Regelmäßigkeit nicht zu verkennen. Abweichungen — sofern man bei diesem Zahlenmaterial überhaupt von einer Abweichung sprechen darf — zeigen sich scheinbar bei N_2O und NO, auch scheint $HClO_3$ nicht zwischen $HClO_4$ und HClO zu stehen. Ehe der Temperaturkoeffizient dieser Bildungswärmen nicht bekannt ist, darf man aber aus diesen Zahlen nicht etwa schließen, daß bei höherer Temperatur $HClO_3$ beständiger ist wie HOCl (zumal, da die Bildungswärme von $HClO_3$ nicht bekannt ist) und NO beständiger als N_2O. Das letztere ist aber wahrscheinlich, weil

N_2O wohl $\begin{matrix} N \\ \| \\ N \end{matrix}\!\!>\!O$ zu schreiben ist und eine Verbindung des dreiwertigen Stickstoffes vorstellen dürfte, NO wohl aber eine des zweiwertigen (wenn es nicht etwa bei niederer Temperatur aus $N \equiv O$ und $N = O$ zusammengesetzt ist, eine Zusammensetzung, die ebenfalls auf größere Stabilität bei hohen Temperaturen im Vergleiche zu N_2O schließen ließe).

Geht es aber aus alledem hervor, daß die Wertigkeit der Elemente im allgemeinen mit steigender Temperatur abnimmt, so ist dies nicht so aufzufassen, als müßte sich bei höherer Temperatur immer das kleinere Molekül bilden. Ein geläufiges Beispiel, welches schon dagegen spricht, ist die Beständigkeit des Ozons bei höherer Temperatur, die seiner negativen Bildungswärme entspricht,[1] die Bildung von Acetylen, eines Kohlenwasserstoffes mit zwei Atomen Kohlenstoff aus Methan im elektrischen Lichtbogen mag dem zur Seite gestellt werden.

III.

Gehen wir nun dazu über, die Wertigkeit der einzelnen Elemente in Parallele zu ziehen, so müssen wir nach p. 758 vermuten, daß in den Vertikalreihen des periodischen Systems die Wertigkeit von Element zu Element mit der Flüchtigkeit abnimmt (weil gleiche Temperatur für sie vergleichbar höher ist); doch ist es kaum zu erwarten, daß diese Beziehung eine strenge ist, weil Siedepunkte nur in erster Annäherung als übereinstimmende Temperaturen bezeichnet werden können. Leider sind selbst die Siedepunkte nur selten bestimmt worden und wir sehen uns oft genötigt, die Schmelzpunkte in Betracht zu ziehen, die allerdings den Siedepunkten meist parallel gehen. Endlich sind wir darauf angewiesen, die höchstbekannten

[1] Die Beständigkeit des Ozons bei hoher Temperatur ist nicht mit der relativen Stabilität zu vergleichen, die es bei tiefen Temperaturen der Reaktionsträgheit verdankt. Erhitzt man ozonhaltigen Sauerstoff auf zirka 300°, so wächst die Reaktionsgeschwindigkeit und das Ozon wird fast vollständig zerstört; erst bei viel höheren Temperaturen verschiebt sich das Gleichgewicht Sauerstoff—Ozon deutlich zu Gunsten des letzteren und so sieht man es im Lichtbogen, im Knallgebläse etc. aus Luftsauerstoff entstehen (cf. Nernst, Warburg).

Verbindungsstufen zur Schätzung der Valenz ins Auge zu fassen, weil die allein streng maßgebenden Gleichgewichte nur selten erforscht sind.

Erste Gruppe:

			Cu	Ag[1]	Au[1]
			1084°	971°	1072°
	Li	Na	K	Rb	Cs
Schmelzpunkt..	180°	97·6°	62·5°	38·50°	26·5°
Siedepunkt	—	742	667	—	270

Die Alkalimetalle sind leicht schmelzbar, bei Rotglut oder selbst darunter flüchtig und durchaus einwertig. Na und K geben Superoxyde: Na_2O_2, K_2O_2, in denen sie aber als einwertig anzusehen sind (nur vom Kalium soll nach Erdmann und Köllmer eine Verbindung K_2O_8 existieren, in der es aber auch wohl einwertig sein dürfte).

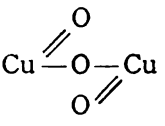
Die viel schwerer schmelzbaren Metalle Cu, Ag und Au sind mehrwertig. Bekannt sind die Oxyde:

Cu_2O, CuO, Cu_2O_3, CuO_2 (Superoxyd)
(Ag_4O?), Ag_2O, AgO, (Ag_2O_3?)
Au_2O, AuO, Au_2O_3;

die Chloride:

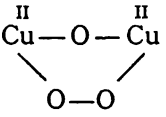
$CuCl$ (Cu_2Cl_2), $CuCl_2$
$AgCl$ (Ag_2Cl?),
$AuCl$, $AuCl_2$, $AuCl_3$.

Am schwersten flüchtig sind Cu und Au. Cu liefert hauptsächlich Verbindungen, in die es mit zwei Valenzen eintritt (ob Cu_2O_3 eine Verbindung des dreiwertigen Kupfers



oder $\overset{I}{Cu}—O—O—O—\overset{I}{Cu}$ oder endlich

[1] Nach Holborn und Wien, Zeitschr. f. phys. Chemie, *19*, 166.



vorstellt, ist nicht entschieden). Gold liefert aber eine Verbindung $AuCl_3$, in der es, wie in den Auraten, sicher mit drei Affinitätseinheiten beteiligt ist. Das flüchtigere Silber ist einwertig; es liefert zwar noch ein Oxyd AgO, das aber schon bei 300° einen Dissoziationsdruck von 10 bis 15 Atmosphären (nach Le Chatelier)[1] besitzt, während dem CuO bei diesen und selbst bei viel höheren Temperaturen nur ein unmeßbar kleiner Dissoziationsdruck zukommt.

Ob die Alkalimetalle in Analogie dazu bei tiefen Temperaturen (vergleichbar tief unter dem Siedepunkte) mehrwertig sein können, ist eine Frage, deren Bejahung einige Wahrscheinlichkeit für sich hätte.

Zu erwähnen sind noch die Wasserstoffverbindungen KH,[2] NaH[3] und CuH (oder Cu_2H_2).

Zweite Gruppe:

	Zn	Cd	Hg
	412°	320°	—39·4°
	950	770	360

	Be	Mg
Schmelzpunkt...	über 400°	700 bis 800°
Siedepunkt	—	Hellrotglut

	Ca	Sr	Ba
	760°	—	—

Be, Mg, Ca, Sr und Ba sind in allen ihren Verbindungen (auch in SrH_2[4] und dem entsprechenden Hydrür das Ba und Ca) zweiwertig. Interessant ist die Reihe Zn, Cd, Hg. Zink und

---

[1] Zeitschr. f. phys. Chemie, *1*, 516.

[2] Moissan, Compt. rend. *134*, 18; 1902.

[3] Moissan, ib. p. 71.

[4] Gautier, Compt. rend. *134*, 100; 1902.

Cadmium sind durchwegs zweiwertig, das viel flüchtigere Quecksilber aber liefert schon Verbindungen, in denen es nur eine Valenz betätigt. Immerhin sind die Oxydverbindungen des Quecksilbers doch viel beständiger als seine Oxydulverbindungen.

Dritte Gruppe:

			Ga	In	Tl
			30°	176°	290°
	B	Al	Sc	Y	La
Schmelzpunkt..	sehr hoch	700°	—	—	—

B, Al, Sc, Y und La sind nur als dreiwertige Elemente bekannt. Von den leichter schmelzbaren Metallen Ga, In, Tl existieren aber die Verbindungen

Ga Cl	$GaCl_2$	$GaCl_3$[1]	Ga_2O_3	
In Cl	$InCl_2$	$InCl_3$	In_2O_3	
Tl Cl	$TlCl_2$	$TlCl_3$	Tl_2O	Tl_2O_3;

Vierte Gruppe:

			Fe	Sn	Pb
			zirka 900°	233°	334°
			1500 bis 1800		1400 bis 1600
	C	Si	Ti Zr	Ce	Th
Schmelzpunkt..	—	—	höher als Si	tiefer als Silber	
Siedepunkt	—	—	»	»	

Kohlenstoff ist bei Zimmertemperatur fast genau vierwertig, wofür die organische Chemie überaus zahlreiche Beispiele gibt; bei der Temperatur des elektrischen Flammenbogens ist es vorwiegend zwei- (endlich vielleicht (?) einwertig, vergl. p. 748), dreiwertig im Triphenylmethyl.

---

[1] Die Dampfdichte ergibt $GaCl_3$ über 440°, Ga_2Cl_6 bei 270°.

Silicium, das noch schwerer flüchtig sein dürfte (es verdampft erst im elektrischen Ofen, C schon bei Hellrotglut), tritt fast nur mit vier Valenzen in seine Verbindungen ein. Die komplexen Kieselsäuren scheinen auf eine höhere Wertigkeit noch zu deuten (vereinzelt steht die Verbindung Si_2N_3, die noch nicht sicher bekannt ist, die Wertigkeit des Si in derselben könnte erst nach Aufstellung einer Konstitutionsformel diskutiert werden).

Titan bildet

TiO	Ti_2O_3	TiO_2	TiO_3
(Ti_2O_2?)			
Ti_2Cl_4	Ti_2Cl_6	$TiCl_4$	$TiCl_6$
			TiN_2

Zirkon ist nur vierwertig bekannt; vom viel leichter schmelzbaren Ce gibt es aber Cerosalze (Ce_2O_3) und Cerisalze (CeO_2), vom Th sind nur Verbindungen bekannt, in denen es vierwertig ist.

Viel besser untersucht als die letzten vier Grundstoffe sind die leichter flüchtigen Elemente Ge, Sn und Pb.

Germanium gibt zwei Reihen von Salzen, deren beständigere die Oxydsalze sind; sie leiten sich von GeO_2 ab, die Oxydulsalze von GeO.

Von den flüchtigeren Metallen Zinn und Blei sind aber bei Zimmertemperatur die zweiwertigen Verbindungen beständiger, Blei ist geradezu zweiwertig, PbO_2 ist ein Superoxyd. Mehr Valenzen entfaltet Blei in Pb_2O_3 (wahrscheinlich einem Salze der Metableisäure H_2PbO_3), in $PbCl_4$, $PbBr_4$ und PbJ_4, die jedoch verhältnismäßig schwer zu erhalten sind.

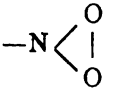
Fünfte Gruppe:

				As	Sb	Bi
Schmelzpunkt				zirka 450°	430°	268°
	N	P	V	Nb	PrNd	Ta
Schmelzpunkt..	—	44·4	—	—	—	—
Siedepunkt	—194·4	278				

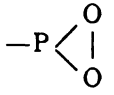
Die wichtigeren Verbindungen sind:

N_2H	N_2H_4	NH_3	NO	N_2O_3	NO_2	N_2O_4	N_2O_5	NCl_3
	PH_3	P_2O_3			P_2O_5	PCl_3	PCl_5	
	AsH_3	As_2O_3			As_2O_5	$AsCl_3$	($AsCl_5$?)	AsJ_5
	SbH_3	Sb_2O_3	Sb_2O_4		Sb_2O_5	$SbCl_3$	$SbCl_5$	
	BiO	Bi_2O_3	BiO_2		Bi_2O_5	$BiCl_3$	—	
	VO	V_2O_3	VO_2		V_2O_5	VCl_2	VCl_4	
NbH					Nb_2O_5	NbF_3		NbF_5
		Pr_2O_3	PrO_2			$PrCl_3$		
					Ta_2O_5			$TaCl_5$

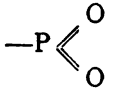
Das flüchtigste Element der homologen Reihe N, P, As, Sb, Bi ist N, es vermag nur drei Atome Halogen zu binden, ist vorwiegend dreiwertig und bildet allein ein Monoxyd. Seine viel kleinere Valenz gegen Sauerstoff gibt sich im Vergleiche mit P darin zu erkennen, daß ein Analogon der Gruppe



beim Phosphor fehlt, weil



sofort in



übergeht; die höhere Valenz des P gibt sich aber auch in Reaktionen wie:

$$(CH_3)_4POH = (CH_3)_3PO + CH_4$$

kund, während N im analogen Falle:

$$(CH_3)_4NOH = (CH_3)_3N + H_3COH$$

in den dreiwertigen Zustand übergeht. Mit abnehmender Flüchtigkeit nimmt dann vom Bi zum Sb und As die Tendenz zur Fünfwertigkeit zu.

Die Schmelz- und Siedepunkte der Elemente V, Nb, Pr, Nd und Ta sind noch nicht bestimmt worden, es ist daher von einer Diskussion dieser Reihe derzeit noch Abstand zu nehmen.

Sechste Gruppe:

			Se	Te
			217°	452°
			680°	—
	O		S	
Schmelzpunkt....	—		114°	
Siedepunkt.....	—181°		450	

Cr	Mo	Sa	W	Ur
sehr hoch	höher wie Pt	—	höher als Mn also über 1900°	—

mit den Verbindungen:

H_2O H_2O_2 OCl_2

H_2S H_2S_2 H_2S_3 H_2S_5 (SO in H_2SO_2) SO_2, SO_3 SCl_2 S_2Cl_2

H_2Se — H_2SeO_3, H_2SeO_4 Se_2Cl_2 $SeCl_4$

H_2TeO_3 H_2TeO_4 $TeCl_2$ $TeCl_4$

CrO Cr_2O_3 CrO_2 CrO_3

$(MoS_4)MoS_3$ Mo_2O_3 MoO_3 $(MoCl_2)_n$ $MoCl_3$ $MoCl_4$

$MoCl_5$ $MoOCl_4$

WO W_2O_3 WO_2 WO_3 WCl_2 WCl_4 WCl_5 WCl_6

UO_2 UO_3 (UO_4) UCl_4 UCl_5

Der gasförmige Sauerstoff bindet nur zwei Atome Chlor, auch Schwefel bildet SCl_2, die minder flüchtigen Elemente Se und Te treten auch mit vier Atomen Chlor zusammen. Molybdän und Uran binden fünf Atome, nur das schwerstflüchtige Wolfram (das nach dem Thermitverfahren nicht erhalten werden kann, weil seine Schmelztemperatur zu hoch liegt), vermag sechs Atome Chlor im Moleküle zusammenzuhalten.

Von den Wasserstoffverbindungen ist H_2O bei gewöhnlicher Temperatur am beständigsten, die Stabilität nimmt in der Reihenfolge SH_2, SeH_2, TeH_2 ab. Mo, Wo und Ur entfalten, ihrer Schwerschmelzbarkeit entsprechend, viel größere Valenzzahlen. Bemerkenswert ist die Tendenz der niederen Glieder, Komplexe und Ketten zu bilden (so z. B. Sauerstoff in O_3, in H_2O_2, den Superoxyden, den Polychrom- und Polymolybdänsäuren, in höherem Grade noch Schwefel in S_2, S_4, S_8,

den Polysulfiden MoS_4, H_2S_3, H_2S_5, Na_2S_5 etc.), die wir schon beim Kohlenstoff und dem Silicium (Polykieselsäuren) gefunden haben.

Siebente Gruppe:

				Br	J
				— 7	+113
				+63	200
	F	Cl	Mn		
Schmelzpunkt ..	—	—102	zirka 1900	nach anderen	
Siedepunkt unter	—170°	— 33		Angaben 1940°	

Vom Fluor und Brom sind uns keine Sauerstoffverbindungen bekannt, Chlor bildet Chlormonoxyd und Chlortetroxyd, zwei sehr explosive Verbindungen, Jod ein beständiges Pentoxyd, Mangan als schwerstflüchtiges Element ein Heptoxyd.

Brom kann nur 1 Cl binden, Jod sowohl 1 wie 3 Atome Cl; vom Fluor aber sogar 5 Atome.

Achte Gruppe:

	Fe	Ni	Co
Schmelzpunkt...	1600°	etwas tiefer (1400 bis 1600°)	höher als Ni (1500 bis 1800°)
	Ru	Rh	Pd
	1800°	schwerer als Platin	zirka 1400°
	Os	Ir	Pt
	2500°	1950°	zirka 1700°

In der Reihe Fe, Ru, Os ist letzteres am schwersten schmelzbar, es liefert das beständige OsO_4, während Ru ein wenig beständiges RuO_4, Fe als höchstes Oxyd nur FeO_3 zu liefern vermag.

Iridium und Rhodium bilden ebenfalls Oxyde, IrO_3, RhO_3, Nickel, das leichter schmelzbar ist, nur NiO_2.

Platin bildet ein beständiges PtO_2, das leichter schmelzende Palladium ein wenig beständiges PdO_2; vom Kobalt ist kein solches Oxyd bekannt, doch ist es im Einklange mit seinem hohen Schmelzpunkte sechswertig in $Co(OH)_6$ und $CoCl_6$ (letzteres nicht frei bekannt). Platin und noch mehr Palladium streben dem zweiwertigen Zustande zu, Palladium, das am tiefsten schmilzt, vermag sogar ein Suboxyd Pd_2O zu bilden.

Überall ist die p. 761 vermutete durchgehende Regelmäßigkeit, daß die Wertigkeit von Element zu Element mit seiner Flüchtigkeit in den Vertikalreihen des periodischen Systems abnimmt, nicht zu verkennen.[1]

Von gleicher Wertigkeit der einzelnen Glieder einer solchen Reihe zu sprechen hat daher nur Sinn, wenn sie im einzelnen auf vergleichbare Umstände, d. i. also in erster Linie auf vergleichbare Temperaturen bezogen wird, und die vorstehenden Betrachtungen zeigen, daß diese Regel im periodischen Systeme besser zum Ausdrucke kommt, als man bisher annahm. Natürlich können aber eine Reihe Verbindungen anderer Valenzstufen als

---

[1] Abegg gelangt (l. c. p. 8) zu der ähnlich klingenden Annahme, daß die Wertigkeit der Elemente mit ihrer Dichte wächst. Die Dielektrizitätskonstante, die erfahrungsgemäß eine Funktion der Raumerfüllung ist, soll allgemein mit der Dichte wachsen (dagegen ist darauf hinzuweisen, daß H_2O und HCN die Flüssigkeiten mit größter Dielektrizitätskonstante, aber durchaus nicht mit größter Dichte vorstellen), zugleich mit ihr soll aber auch die Aufnahmsfähigkeit für elektrische Ladungen, also im Sinne der Elektroaffinität, die Tendenz zunehmen, eine größere Zahl von Valenzeinheiten abzusättigen, wenn die Dielektrizitätskonstante des Atoms groß ist. Nun findet man aber die aufgestellte Regel einer Parallelität von Valenz und Dichte in den Reihen

Zn, Cd, Hg;
B, Al, Ga, In, Tl;
C, Si, Ge, Sn, Pb;
As, Sb, Bi

nicht bestätigt, während eine Parallelität von Valenz und Schwerflüchtigkeit nicht zu verkennen ist.

der stabilen erhalten werden, wenn man die Methoden der Chemie verwendet, unbeständige Körper darzustellen, also Verminderung der Zersetzungsgeschwindigkeit durch plötzliche Abkühlung (z. B. durch Reaktionen in elektrischen Funken), Anwendung des Gesetzes der Reaktionsstufen oder Abscheidung eines Körpers, der nur spurenweise in einem Gleichgewichtszustande vertreten ist, durch kontinuierliches Entfernen desselben aus dem Reaktionsgemische (z. B. wenn es als unlöslicher Körper aus einer Lösung, als fester oder flüssiger Körper aus einem Gasgemische sich abscheidet) und andere mehr.

Ist die Valenz der höher siedenden Elemente aber auch sicher größer wie die homologer flüchtigerer Elemente, so verlangt doch eine Eigentümlichkeit, die bereits allbekannt ist, eine Erwähnung. Es ist dies die Abnahme der Tendenz zur Verbindung mit positiven Gruppen oder Elementen bei zunehmender Affinität zum Sauerstoff und Chlor. Sie ist keine durchgreifende, so wächst die Affinität zum Chlor in der Reihe N, P, As, Sb und doch bildet Sb allein eine Verbindung $Sb(CH_3)_5$, die unzersetzt flüchtig ist. Bi hat wieder geringere Affinität zum Chlor und bildet allein in dieser Reihe keine Wasserstoffverbindung.[1] Deutlicher zeigt sich diese Erscheinung in den Reihen O, S, Se, Te und F, Cl, Br, J. Mit abnehmender Affinität zum Sauerstoff erlangen in der achten Gruppe Pt und Pd die Fähigkeit, Wasserstoff zu lösen (eine Verbindung ist nicht sicher bekannt). Trotzdem liegt kein Grund vor, an der ausgesprochenen Regel, daß die Wertigkeit homologer Elemente mit ihrer Flüchtigkeit abnimmt, etwas zu ändern. Denn statt die Wertigkeit hauptsächlich auf die Sauerstoff- und Halogenverbindungen der Elemente zu beziehen, wie wir es getan haben, weil diese Verbindungen viel all-

[1] Auch Nb hat größere Affinität zum Sauerstoff und den Halogenen wie V und Pr und bildet ein NbH, während von den anderen Metallen keine Wasserstoffverbindung bekannt ist. Cu ist positiver wie Ag und Au und bildet CuH, während Ag und Au gar nicht mit Wasserstoff zusammentreten. Gerade die elektropositivsten Elemente der zwei ersten Gruppen liefern besonders leicht Amalgam und Legierungen u. a. m.

gemeiner bekannt sind als die Wasserstoffverbindungen, kann man die Summe der Affinitätseinheiten, mit denen ein Element mit Sauerstoff oder Chlor und Wasserstoff (oder Metall) in maximo zusammentritt, in Rechnung bringen und findet wieder, daß ihre Summe mit der zunehmenden Flüchtigkeit homologer Elemente abnimmt.

Gilt diese Regel also im allgemeinen, so gilt sie doch nicht für die Affinität zum Wasserstoff im besonderen. Bei dieser Spezialisierung sind offenbar noch andere Faktoren zu berücksichtigen, so vorwiegend der positive und negative Charakter der Elemente. Die Beantwortung dieser Fragen schlägt aber in ein anderes Kapitel als das der chemischen Valenz, in das der chemischen Affinität zu den einzelnen Elementen, deren Erörterung an anderem Orte versucht werden soll. Es ist jedoch wichtig zu bemerken, daß die Summe der aktiven Affinitätseinheiten von dem mehr positiven oder negativen Charakter des Elementes unabhängig ist, d. h. daß unter vergleichbaren Umständen die Abnahme der negativen Affinitäten von einer etwa proportionalen Zunahme der positiven begleitet ist, so daß auch die Summe beider aktiven Affinitätseinheiten für homologe Elemente eine Funktion ihrer Flüchtigkeit, für einzelne Elemente eine Funktion der Temperatur ist.

Über einige Phtalylderivate der α-Aminopropionsäure

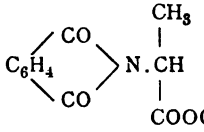
von

Rudolf Andreasch.

(Vorgelegt in der Sitzung am 13. Mai 1904.)

Es sollte durch Versuche festgestellt werden, ob sich in das Molekül der α-Aminopropionsäure oder des Alanins Halogene oder der Sulfonsäurerest einführen ließe, um so vielleicht zu cystinähnlichen Körpern oder zu der jüngst von E. Friedmann[1] dargestellten Cystinsäure zu gelangen. Da aber das Alanin mit seiner intakten Aminogruppe als solches wenig geeignet schien, wurden die Versuche mit einem in der Aminogruppe substituierten Alanin ausgeführt und zu diesem Zwecke die im folgenden beschriebenen Verbindungen dargestellt.

Phtalyl-α-Aminopropionsäureäthylester



Diese Verbindung wird leicht durch Einwirkung von Phtalimidkalium auf α-Brompropionsäureäthylester erhalten.

Zur Darstellung erhitzt man äquimoiekulare Mengen beider Körper am Rückflußkühler im Ölbad auf 140°. Bei Verwendung von etwa je 50 *g* des Ausgangsmaterials ist die

---

[1] Hofmeister, Beiträge zur chemischen Physiologie und Pathologie, *2*, 433 bis 434.

Einwirkung nach 5 bis 6 Stunden vollendet. Zur Entfernung des gebildeten Bromkaliums schüttelt man das Einwirkungsprodukt mit Wasser, wobei dasselbe alsbald zu einer krümlich kristallinischen Masse erstarrt; man saugt ab und behandelt das über Schwefelsäure vollkommen getrocknete Rohprodukt mit Schwefelkohlenstoff, der die Hauptmenge auflöst unter Rücklassung eines sandigen, kristallinischen Pulvers (etwa 5*g*), welches nichts anderes als unreines Phtalimid ist.

Die Schwefelkohlenstofflösung wird zum größten Teil abdestilliert und der Rückstand in einer bedeckten Schale der freiwilligen Verdunstung überlassen, wodurch die neue Verbindung in großen, tafelförmigen Kristallen, die meist noch etwas gelblich gefärbt sind, anschießt. Man bringt die Masse auf Tonplatten und kristallisiert unter Zuhilfenahme von Tierkohle aus Schwefelkohlenstoff oder auch aus heißem Alkohol um.

Die Substanz bildet oft mehrere quadratzentimetergroße Tafeln (aus Schwefelkohlenstoff) oder auch derbe Nadeln (aus Alkohol), ist auch in Benzol, Äther, Eisessig besonders in der Wärme leicht löslich, etwas weniger leicht in Petroläther, unlöslich in Wasser. Der Schmelzpunkt liegt bei 65°.

Die untenstehende Analyse weist aus, daß der gesuchte Ester vorlag, der nach der Gleichung

$$C_6H_4(CO)_2NK + Br.CH(CH_3)COOC_2H_5 = KBr + C_6H_4(CO)_2.N.CH(CH_3)COOC_2H_5$$

entstanden ist.

Analyse.

I. 0·2779*g* im Vakuum getrockneter Substanz gaben, im Murmann'schen Schiffchen[1] verbrannt, 0·6417*g* CO_2 und 0·135*g* H_2O, entsprechend 0·175*g* Kohlenstoff und 0·0151*g* Wasserstoff.

[1] Für so leicht schmelzbare Verbindungen wie die vorliegende, hat sich mir die Verwendung des Murmann'schen Schiffchens bestens bewährt; vergl. Zeitschrift für analyt. Chemie, *36*, 380.

II. 0·2536 *g* im Vakuum getrockneter Substanz lieferten 13·2 *cm*³ trockenen Stickstoff bei 16° C. und 728·8 *mm* Druck, entsprechend 0·01471 *g* Stickstoff.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{13}H_{13}O_4N$		Gefunden	
			I.	II.
C_{13}	153·83	62·97	62·98	—
H_{13}	13·00	5·22	5·43	—
O_4	63·52	26·01	—	—
N	13·93	5·70	—	5·80
Mol.	244·28	100·00		

Verschiedene Versuche, diesen Ester durch Einwirkung von Brom in Schwefelkohlenstoff- oder Chloroformlösung im Sonnenlicht oder bei höherer Temperatur zu bromieren, gelangen vorläufig nicht, mindestens konnten faßbare Einwirkungsprodukte nicht erhalten werden.

Ebensowenig Erfolg hatte die Einwirkung von Chlorsulfonsäure. Als äquimolekulare Mengen beider Körper am Wasserbad erwärmt wurden, löste sich der Ester unter starker Gasentwicklung zu einer honiggelben Masse auf; nach dem Aufhören der Gasentwicklung wurde in Wasser gegossen, wodurch eine ölige, rasch kristallinisch erstarrende Abscheidung erfolgte, die nach wiederholtem Umkristallisieren sich als Phtalsäure auswies. Das wässerige Filtrat wurde zur Isolierung einer eventuell entstandenen Sulfonsäure mit Baryumcarbonat neutralisiert, das ausgeschiedene Sulfat abfiltriert und das baryumhältige Filtrat eingeengt. Dabei schied sich ein Barytsalz in Krusten und Häuten aus, welches aber schwefelfrei war und sich als ein Barytsalz der Phtalsäure erwies, von der komplizierten Zusammensetzung, wie sie von Th. Hermann[1] für das unter solchen Umständen entstehende Barytsalz der Phtalsäure angegeben wird.

[1] Annal. Chem. Pharm., 171, 78.

Analyse.

0·2265 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·1578 *g* $BaSO_4$, entsprechend 0·09287 *g* Baryum.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $5C_8H_4O_4Ba + C_8H_6O_4$	Gefunden
Ba	41·07	41·00

Durch Umsetzung mit Kupfersulfat und Einengen wurde das Kupfersalz der Phtalsäure in blauen Krusten und Körnern erhalten.

Analyse.

0·1963 *g* Substanz gaben, im Schiffchen verbrannt, 0·2816 *g* Kohlensäure, 0·0438 *g* Wasser und 0·063 *g* Kupferoxyd, entsprechend 0·07657 *g* Kohlenstoff, 0·00489 *g* Wasserstoff und 0·0503 *g* Kupfer.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_8H_4CuO_4 + H_2O$	Gefunden
C	39·08	39·01
H	2·46	2·49
Cu	25·88	25·64

Es wird also der Ester durch die Chlorsulfonsäure in Alanin und Phtalsäure gespalten; ersteres schien vollständig zersetzt zu werden, denn es konnten außer Ammoniak keine Umsetzungsprodukte nachgewiesen werden.

Wird der Phtalylalaninester im Rohre mit verdünnter Schwefelsäure auf 120° erhitzt, so wird er in Phtalsäure, welche zum größten Teil auskristallisiert, und in Alanin (nebst Alkohol) gespalten; das Alanin wurde aus dem Einwirkungsprodukt als Kupfersalz abgeschieden.

Analyse.

I. 0·1946 *g* der bei 120° getrockneten Substanz gaben 0·0648 *g* Kupferoxyd, entsprechend 0·05178 *g* Kupfer.

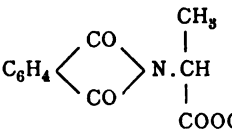
II. 0·2415 *g* Substanz gaben 0·080 *g* Kupferoxyd, entsprechend 0·0639 *g* Kupfer.

McLEAN HOSPITAL MAY 21 1905

In 100 Teilen:

	Formel $C_3H_6\frac{Cu}{2}O_2N$ verlangt	Gefunden I.	Gefunden II.
Cu	26·52	26·61	26·46

Phtalyl-α-Aminopropionsäurephenylester.



Von der Annahme ausgehend, daß sich der Phenylester zur Substitution besser eignen würde, wurde auch diese Verbindung aus dem untenstehend beschriebenen Phtalylalanin dargestellt.

Man erhitzt 10 *g* Phtalylalanin mit 4·4 *g* Phenol (ein Molekül) und 8 *g* Phosphoroxychlorid am Wasserbade, zuletzt kurze Zeit vorsichtig über freier Flamme, gießt das gelblich gefärbte, dickflüssige Einwirkungsprodukt in Wasser und wäscht einige Zeit damit. Nach einigem Stehen ist die abgeschiedene harzartige Masse kristallinisch geworden und wird nun aus siedendem Alkohol umkristallisiert. Man erhält feine, weiße Nadeln vom Schmelzpunkte 99° C.

Analyse.

I. 0·3003 *g* im Vakuum getrockneter Substanz gaben 0·7598 *g* Kohlensäure und 0·1199 *g* Wasser, entsprechend 0·20721 *g* Kohlenstoff und 0·01341 *g* Wasserstoff.

II. 0·469 *g* Substanz gaben 20·8 cm^3 trockenen Stickstoff bei 17° C. und 725·5 *mm* Druck, entsprechend 0·023 *g* Stickstoff.

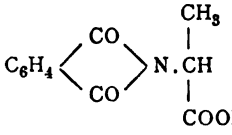
III. 0·228 *g* im Vakuum getrockneter Substanz gaben 0·5765 *g* Kohlensäure und 0·0949 *g* Wasser, entsprechend 0·15723 *g* Kohlenstoff und 0·0106 *g* Wasserstoff.

In 100 Teilen:

	Formel $C_{17}H_{13}O_4N$ verlangt	Gefunden I.	II.	III.
C	69·12	69·00	—	68·96
H	4·44	4·47	—	4·65
N	4·76	—	4·91	—

Der Phenylester ist in Äther, Benzol, Eisessig und heißem Alkohol sehr leicht löslich und wird auch von kaltem Alkohol in reichlicher Menge aufgenommen; wird diese Lösung mit Wasser versetzt, so entsteht eine weiße Trübung, die sich nach kurzem in feine Nädelchen verwandelt. Petroläther löst den Körper auch in der Siedehitze fast gar nicht auf.

Phtalyl-α-Aminopropionsäure, Phtalylalanin.



Diesen Körper erhält man leicht und in vorzüglicher Ausbeute nach dem von Drechsel[1] respektive Reese[2] für das Phtalylglycin angewandte Verfahren.

Man erhitzt 18 *g* Alanin mit der äquivalenten Menge (30 *g*) Phtalsäureanhydrid durch einige Stunden im Ölbad auf 160° bis 170°, bis die Gasentwicklung, welche von entweichendem Wasserdampfe herrührt, nachgelassen hat. Im Halse des Rundkolbens hat sich gewöhnlich eine kleine Menge wegsublimierten Phtalsäureanhydrids angesetzt. Man gießt zum Schlusse das honiggelbe, dickliche Einwirkungsprodukt in Wasser und kocht die abgeschiedene, pflasterartige Masse wiederholt mit Wasser aus. Beim Erkalten der filtrierten Auszüge scheidet sich die Verbindung in mehreren zentimeterlangen, lebhaft

[1] Journal für prakt. Chemie [2] 27, 418.

[2] Annal. Chem. Pharm. 242, 1.

glänzenden, mitunter zu lockern Büscheln vereinigten Nadeln aus; durch Umkristallisieren aus siedendem Wasser unter Zuhilfenahme von Tierkohle wird der Körper vollkommen weiß und rein erhalten.

Analyse.

I. 0·270 *g* Substanz, im Vakuum getrocknet, gaben 0·5949 *g* Kohlensäure und 0·1012 *g* Wasser, entsprechend 0·16227 *g* Kohlenstoff und 0·01132 *g* Wasserstoff.

II. 0·475 *g* Substanz lieferten 27·6 cm^3 trockenen Stickstoff bei 17° C. und 732·2 *mm* Druck, entsprechend 0·03087 *g* Stickstoff.

III. 0·315 *g* Substanz gaben 0·6949 *g* Kohlensäure und 0·1219 *g* Wasser, entsprechend 0·18951 *g* Kohlenstoff und 0·0136 *g* Wasserstoff.

In 100 Teilen:

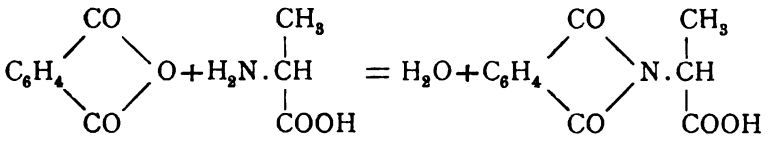
	Formel $C_{11}H_9O_4N$ verlangt		Gefunden		
			I.	II.	III.
C_{11}	131·01	60·25	60·10	—	60·16
H_9	9·00	4·14	4·19	—	4·32
O_4	63·52	29·20	—	—	—
N	13·93	6·41	—	6·50	—
Mol.	217·46	100·00			

Eine Molekulargewichtsbestimmung nach der kryoskopischen Methode unter Verwendung von Eisessig als Lösungsmittel ergab:

0·5425 *g* Substanz in 21·18 *g* Eisessig ergaben eine Gefrierpunktserniedrigung von 0·45° C.

	Berechnet für $C_{11}H_9O_4N$	Gefunden
Molekulargewicht	217·5	222

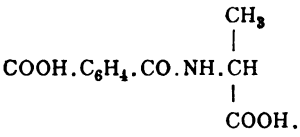
Es hat sich also das Phtalsäureanhydrid mit dem Alanin gemäß dem Schema:



zum Phtalylalanin oder zur Phtalyl-α-Aminopropionsäure umgesetzt.

Die neue Verbindung löst sich außer in siedendem Wasser sehr leicht in Alkohol, Aceton, Äther, etwas weniger leicht in kaltem Eisessig und fast gar nicht in Petroläther. Der Schmelzpunkt liegt bei 164° C.

2-Carboxylbenzoyl-α-Aminopropionsäure.



Diese Substanz, welche man auch als Phtaloylalanin bezeichnen kann, wurde zuerst durch Verseifung des Phtalylalaninäthylesters darzustellen versucht.

Wird der Ester kurze Zeit mit überschüssigem Barytwasser unter Zusatz von etwas Alkohol, um die Löslichkeit des Esters zu erhöhen, gekocht, der Barytüberschuß durch Kohlendioxyd entfernt und das Filtrat eingeengt, so scheidet sich, besonders beim Reiben mit einem Glasstab, ein pulverförmiges, kristallinisches Barytsalz ab, welches durch Umkristallisieren aus siedendem Wasser in glänzenden, zu Krusten vereinigten Schüppchen erhalten wird.

Die neutral reagierende Lösung des Barytsalzes gibt mit Silbernitrat einen gelblichweißen, flockigen Niederschlag, der am Lichte bald violett und später schwarz wird.

Das Barytsalz enthält Kristallwasser, das schon beim Liegen an der Luft teilweise entweicht, weshalb auch die Kristallwasserbestimmungen keine genaue Übereinstimmung zeigen.

Die Analyse weist aus, daß das Barytsalz des Phtaloylalanins vorlag; es wurde also beim Kochen mit Barythydrat

der Ester nicht nur verseift, sondern auch der Phtalimidring unter Wasseraufnahme aufgespalten.

Analyse.

I. 0·2867 *g* Substanz verloren bei 120° 0·045 *g* Wasser und gaben 0·1515 *g* Baryumsulfat, entsprechend 0·08916 *g* Baryum.

II. 0·3084 *g* Substanz verloren 0·0489 *g* Wasser und gaben 0·1615 *g* Baryumsulfat, entsprechend 0·095 *g* Baryum.

III. 0·3374 *g* Substanz verloren 0·0535 *g* Wasser und gaben 0·1783 *g* Baryumsulfat, entsprechend 0·1049 *g* Baryum.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{11}H_9BaO_5N+4H_2O$	Gefunden		
		I.	II.	III.
Ba	30·91	31·10	30·82	31·09
H_2O	16·19	16·01	15·86	15·86

Die Versuche, aus dem phtaloylaminopropionsauren Baryum durch Zersetzen mit der berechneten Menge Schwefelsäure zur freien Säure zu gelangen, schlugen fehl, indem sich letztere bereits beim Einengen auf dem Wasserbad in Phtalsäure und Alanin spaltete.

Leichter gelangt man zur Phtaloylaminopropionsäure, wenn man vom Phtalylalanin ausgeht und dieses durch Erwärmen mit Kalilauge zunächst in das Kalisalz der gewünschten Säure verwandelt, aus welchem sich die freie Säure durch Zusatz von Salzsäure zur Abscheidung bringen läßt.

Man löst einige Gramm Phtalylalanin in der 2 Molekülen genau entsprechenden Menge Kalilauge auf, erhitzt zum Sieden und fällt die neutral gewordene Lösung nach dem Abkühlen mit starker Salzsäure, wobei nach Verlauf von einigen Stunden der größte Teil der Phtaloylaminopropionsäure auskristallisiert, sofern man nicht in zu verdünnter Lösung gearbeitet hat.

Die Säure bildet weiße Kristallkrusten, welche sich mit der nötigen Vorsicht auch aus warmem Wasser umkristallisieren lassen; längeres Erwärmen muß vermieden werden,

weil sonst Zerfall in die Komponenten eintritt; übrigens wurde auch eine Rückverwandlung in Phenylalanin wahrgenommen, besonders wenn die Proben längere Zeit in höherer Temperatur getrocknet wurden.

I. 0·232 *g* im Vakuum getrockneter Substanz gaben 0·4423 *g* Kohlensäure und 0·104 *g* Wasser, entsprechend 0·1206 *g* Kohlenstoff und 0·01163 *g* Wasserstoff.

II. 0·211 *g* Substanz lieferten 10·5 cm^3 Stickstoff bei 15° C. und 724 *mm* Druck, entsprechend 0·01186 *g* Stickstoff.

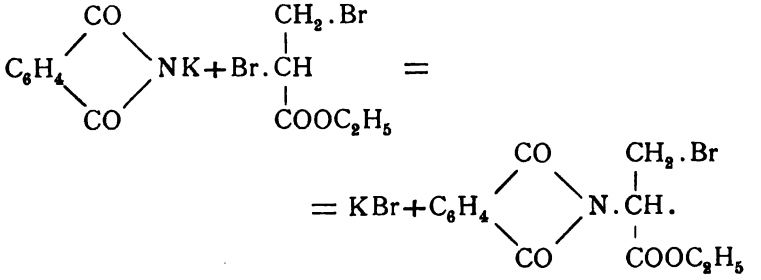
III. 0·2251 *g* Substanz verloren 0·0172 *g* Kristallwasser bei 90°.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{11}H_{11}O_5N+H_2O$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C.....	51·74	52·00	—	—
H.....	5·13	5·01	—	—
N.....	5·50	—	5·62	—
H_2O.....	17·60	—	—	7·64

Die Säure ist in Alkohol, Äther, Eisessig besonders in der Wärme leicht löslich, Petroläther nimmt sie auch in der Wärme nicht auf. Der Schmelzpunkt liegt bei 129° C.

Es wurde auch die Einwirkung von α-β-Dibrompropionsäureäthylester auf Phtalimidkalium versucht, in der Hoffnung, daß sich die Reaktion nach folgender Gleichung vollziehen würde:



Als aber beide Körper in äquimolekularen Mengen für sich oder in Gegenwart von Alkohol erhitzt wurden, konnte

neben Bromkalium als kristallinisches Umsetzungsprodukt nur Phtalimid erhalten werden, während die Mutterlaugen, die einen äußerst stechenden, zu Tränen reizenden Geruch aufwiesen, nach Abdestillieren des Alkohols ein öliges Liquidum übergehen ließen, welches nach einiger Zeit zu einer durchsichtigen, äußerst dickflüssigen Masse erstarrte. Dieser Körper war bromhaltig, aber stickstofffrei und dürfte ein Kondensationsprodukt eines Bromakrylsäureesters sein, wozu auch der Bromgehalt annähernd stimmte.

Analyse.

0·3134 *g* Substanz gaben nach Carius 0·324 *g* AgBr, entsprechend 0·13789 *g* Brom.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_5H_7BrO_2$	Gefunden
Br	44·67	44·00

Es wirkt also das Phtalimidkalium auf den Dibrompropionsäureester anscheinend wie ein Alkali ein, indem es unter Rückbildung von Phtalimid Bromwasserstoff entzieht und Bromakrylsäureester bildet.

Über das Lactucon

von

C. Pomeranz und F. Sperling.

Aus dem chemischen Laboratorium des Hofrates Prof. Ad. Lieben an der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Jänner 1904.)

In dem eingetrockneten Milchsafte von *Lactuca virosa, Compositae*, welcher als Lactucariuma seit langem arzneiliche Verwendung findet, entdeckte Thieme[1] 1844 einen indifferenten Körper, das Lactucerin oder Lactucon. Ludwig[2] analysierte zuerst diese Verbindung und legte derselben die Formel $C_{15}H_{24}O$ bei. Außer den oben genannten Forschern befaßten sich mit dem Lactucon: Lenoir,[3] Franchimont,[4] Wigmann,[5] Hesse[6] und Kaßner.[7] Mit Ausnahme der beiden letzteren beschränkten sich alle auf die Darstellung und Analyse des Lactucons; erst Hesse und Kaßner haben einige Versuche zur Ermittlung der Constitution dieser Verbindung angestellt. Es muß gleich eingangs hervorgehoben werden, daß weder Hesse noch Kaßner noch einer ihrer Vorgänger ein analysenreines Material unter den Händen hatten, da das von ihnen untersuchte Lactucon keinen scharfen Schmelzpunkt zeigte. Es ist daher nicht zu verwundern, daß die Formeln, welche diese Forscher für das Lactucon aus ihren Analysen ableiten, keine Übereinstimmung

[1] Archiv für Pharmazie, 100, p. 1 und 29.
[2] Liebig's Annalen, *54*.
[3] Liebig's Annalen, *60*, 83.
[4] Berl. Ber., XII, 10.
[5] Ebenda, XII, 10.
[6] Liebig's Annalen, *234*, 243 und *244*, 270,
[7] Ebenda, *238*, 220.

zeigen. Außerdem faßt Hesse den Körper als Gemenge zweier Verbindungen auf, während alle anderen ihn als einheitlich ansehen.

Um einige Proben der Widersprüche, welche in den zitierten Abhandlungen vorkommen, zu geben, führen wir folgendes an: Nach Hesse liegt der Schmelzpunkt des Lactucons zwischen 182 bis 207°. Er gibt ihm die Formel $C_{40}H_{64}O_4$ und betrachtet es als ein Gemenge zweier isomerer Verbindungen. Durch schmelzendes Kali wird nach Hesse das Lactucon in Essigsäure und zwei isomere alkoholartige Verbindungen, α- und β-Lactucol, gespalten. Für die beiden aus 90prozentigem Alkohol umkristallisierten Lactucole stellt er die Formel $C_{36}H_{60}O_2+2H_2O$ auf!

Nach Kaßner kommt dem Lactucon die Formel $C_{28}H_{44}O_2$ zu. Durch Einwirkung von KOH bei höherer Temperatur wird dasselbe nach folgender Reaktionsgleichung gespalten:

$$C_{28}H_{44}O_2+2H_2O = 2C_{13}H_{19}OH+CH_3COOH+2H_2.$$

Da nach den zur Zeit über das Lactucon vorliegenden Angaben weder seine Formel noch seine Konstitution feststeht, haben wir die Untersuchung dieser Verbindung aufgenommen und erlauben uns nachstehend, die Resultate derselben mitzuteilen.

Darstellung und Eigenschaften des Lactucons.

Das Lactucarium germanicum,[1] welches wir in Arbeit nahmen, stammte aus der Umgegend von Zell an der Mosel und war im Jahre 1900 geerntet worden.

Die Erschöpfung der Rohdroge und der weiteren Verarbeitung des Extraktes erfolgte ausschließlich mit Hilfe vollkommen indifferenter Lösungsmittel. Es wurden nicht etwa Eisessig zum Umkristallisieren oder bei Verarbeitung des Petrolätherauszuges Kalilauge, wie dies Kaßner tat, in Anwendung gebracht; dadurch war die Möglichkeit einer Veränderung

[1] Im Handel unterscheidet man, der Provenienz der Droge entsprechend, ein Lactucarium germanicum, L. gallicum und L. anglicum.

des Lactucons während der Darstellung so gut wie ausgeschlossen.

Die Droge behandelten wir zunächst mit Petroläther auf zweierlei Art: einerseits im Soxhlet'schen Extraktionsapparate, andrerseits durch drei- bis vierwöchentliche Maceration mit der zehnfachen Gewichtsmenge des Extraktionsmittels. In beiden Fällen erhielten wir neben einem harzigen, klebrigen Rückstand eine gelbbraun gefärbte Flüssigkeit von eigentümlichem, schwach narkotischem Geruche.

Bei den späteren, wiederholten Darstellungen gaben wir der Erschöpfung der Droge durch Maceration den Vorzug, da sich auf diese Weise größere Mengen auf einmal verarbeiten lassen. Der filtrierte Petrolätherauszug wurde durch Abdestillieren des Lösungsmittels bis zur Hälfte eingeengt, wobei sich bereits in der Wärme eine körnig kristallinische, gelblich gefärbte Substanz abschied, deren Menge nach dem Erkalten der Flüssigkeit beträchtlich zunahm. Durch Abgießen wurde die Mutterlauge von dem ausgeschiedenen Kristallbrei getrennt und letzterer mehrmals aus heißem Alkohol umkristallisiert.

Die auf diese Weise erhaltene Kristallmasse zeigte jedoch noch eine schwach gelbliche Farbe. Zur weiteren Reinigung wurde dieselbe in Äther gelöst, der ätherische Auszug mit Tierkohle entfärbt, eingeengt und die ausgeschiedenen Kristalle wiederholt aus Alkohol umkristallisiert. Das Umkristallisieren wurde solange fortgesetzt, bis drei aufeinander folgende Fraktionen des Körpers einen konstanten Schmelzpunkt zeigten.

Das nach dem oben beschriebenen Verfahren erhaltene Lactucon stellt einen rein weißen, in kleinen zarten Nadeln kristallisierenden Körper dar und ist vollkommen geschmack- und geruchlos. Es ist weder in kaltem noch in heißem Wasser löslich, löst sich hingegen in Äther, Benzol, Chloroform, Petroläther, Schwefelkohlenstoff und heißem Alkohol leicht auf.

Der aus Alkohol umkristallisierte und gereinigte Körper schmilzt konstant bei 184° und gab, nach dem Trocknen über Schwefelsäure im Vakuum der Elementaranalyse unterworfen, folgende Werte:

I. 0·1028 *g* Substanz lieferten 0·3029 *g* CO_2 und 0·09635 *g* H_2O.

II. 0·1455 *g* Substanz lieferten 0·4280 *g* CO_2 und 0·1359 *g* H_2O.

III. 0·1448 *g* Substanz lieferten 0·4263 *g* CO_2 und 0·1420 *g* H_2O.

IV. 0·2023 *g* Substanz lieferten 0·5886 *g* CO_2 und 0·1920 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Gefunden				Berechnet für $C_{23}H_{36}O_2$
	I	II	III	IV	
C	80·35	80·25	80·22	79·35	80·23
H	10·41	10·33	10·89	10·54	10·46

Die aus den Analysen berechnete Formel wird durch die Molekulargewichtsbestimmungen, welche nach der Raoult-Beckmann'schen Methode ausgeführt wurden, bestätigt. Als Lösungsmittel wurde Benzol verwendet.

Lösungsmittel 17·4 *g* Benzol, Siedekonstante 26·1°.

	Substanzmenge in Grammen	Siedepunktserhöhung	Molekulargewicht	
			gefunden	berechnet für $C_{23}H_{36}O_2$
1.	0·0600	0·026°	340·6	344
2.	0·1608	0·070°	344·5	—
3.	0·2824	0·130°	325·9	—
4.	0·3669	0·160°	343·0	—

Optisches Verhalten des Lactucons.

Von den früher angeführten Forschern hat keiner das optische Drehungsvermögen des reinen Lactucons bestimmt dagegen wurde von Hesse sowohl, als auch von Kaßner das Drehungsvermögen des Spaltungsproduktes des Lactucons, des bereits erwähnten Lactucerols, gemessen.

Da das optische Verhalten eines Körpers für seine Charakterisierung von großer Wichtigkeit ist, so haben wir das Drehungsvermögen des Lactucons in Chloroformlösung bestimmt.

2 *g* Lactucon, in 50 *cm*³ Chloroform gelöst, zeigten bei 18° C. im Dreidezimeterrohre eine Rechtsdrehung von 6 Graden.[1]

Hieraus berechnet sich das spezifische Drehungsvermögen dieses Körpers nach der Formel:

$$[\alpha]_D^{18} = \frac{\alpha 100}{l.c} = \frac{6 \times 100}{3 \times 4} \text{ zu } 50°.$$

Verseifung des Lactucons.

Das Lactucon, welches, wie aus der Formel $C_{23}H_{36}O_2$ ersichtlich ist, zwei Atome Sauerstoff im Molekül enthält, wird nach Hesse und Kaßner durch schmelzendes Kali in Essigsäure und einen alkoholartigen Körper gespalten, der nach Hesse auch erhalten werden kann, wenn man Lactucon mit alkoholischem Kali kocht. Die Angaben der beiden Forscher über die Eigenschaften des Spaltungsproduktes weisen jedoch beträchtliche Differenzen auf; daher wurde vor allem versucht, das Lactucon mit verdünnten Alkalien zu verseifen. Zu diesem Behufe wurden 2 *g* des Lactucons mit 50 *cm*³ einer einprozentigen alkoholischen Kalilösung durch 10 Stunden am Rückflußkühler erhitzt, hierauf der Alkohol abdestilliert, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und auf einem Absaugfilter gesammelt. Den mit Wasser sorgfältig gewaschenen Körper kristallisierten wir dann aus Alkohol um. Die Verbindung stellt weiße zarte Nadeln dar, die bei 154·5° schmelzen. Wir nennen denselben Lactucol, wobei wir jedoch bemerken, daß er mit dem von unseren Vorgängern beschriebenen Verseifungsprodukt wahrscheinlich nicht identisch ist. Die im Vakuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz gab bei der Analyse folgende Zahlen:

I. 0·2110 *g* Substanz lieferten 0·6455 *g* CO_2 und 0·2136 *g* H_2O.

II. 0·1010 *g* Substanz lieferten 0·3091 *g* CO_2 und 0·1021 *g* H_2O.

III. 0·1320 *g* Substanz lieferten 0·4037 *g* CO_2 und 0·1346 *g* H_2O.

[1] Natriumlicht.

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_{21}H_{34}O$
	I	II	III	
C	83·45	83·46	83·41	83·44
H	11·33	11·23	11·32	11·25

Vergleicht man nun die Formel des Lactucols $C_{21}H_{34}O$ mit der des Lactucons $C_{23}H_{36}O_2$, so sieht man, daß sich die letztere von der ersteren um C_2H_2O unterscheidet, also sich zur ersteren verhält wie der Essigester eines einwertigen Alkohols zu dem entsprechenden Alkohol.

In der Tat ist es uns auch gelungen, in dem wässerigen alkalischen Filtrate, welches bei der Verseifung des Lactucons erhalten wurde, Essigsäure nachzuweisen.

Wiederaufbau des Lactucons aus seinen Spaltungsprodukten Essigsäure und Lactucol.

Um nun die Richtigkeit der oben ausgesprochenen Ansicht zu beweisen, haben wir nun versucht, das Lactucon durch Acetylierung des Lactucols zu rekonstruieren.

1 *g* Lactucol wurde mit 1 *g* entwässertem Natriumacetat und 10 *g* frisch destilliertem Essigsäureanhydrid 10 Stunden lang unter Rückfluß erhitzt.

Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasser versetzt, nach einiger Zeit die saure wässerige Lösung von der ausgeschiedenen harzartigen Masse getrennt und letztere unter Zusatz von Tierkohle aus Alkohol umkristallisiert.

Es resultierte ein Körper, welcher in allen seinen Eigenschaften dem Lactucon gleicht. Diese Substanz zeigte einen Schmelzpunkt von 185° und gab, der Elementaranalyse unterworfen, folgende Zahlen:

0·1721 *g* Substanz lieferten 0·5062 *g* CO_2 und 0·1629 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{23}H_{36}O_2$
C	81·20	80·23
H	10·51	10·46

Hiedurch erscheint der einwandfreie Beweis erbracht, daß das Lactucon $C_{23}H_{36}O_2$ der Essigsäureester jenes einwertigen Alkohols ist, welchen wir oben als Lactucol beschrieben haben.

Einwirkung von Brom auf das Lactucon.

Da das Lactucon als Ester eines einwertigen Alkohols $C_{21}H_{33}.OH$ aufgefaßt werden muß, welcher von einem Kohlenwasserstoff $C_{21}H_{34}$ deriviert, und da ferner letzterer um 10 Wasserstoffatome weniger im Molekül enthält als der entsprechende gesättigte Kohlenwasserstoff $C_{21}H_{44}$, so wurde vor allem das Verhalten des Lactucons gegen Brom studiert.

0·50 *g* Lactucon wurden in Schwefelkohlenstoff gelöst und zu dieser Lösung unter Kühlung eine Lösung von Brom in Schwefelkohlenstoff hinzugefügt, welche durch Vermischen mit 2·9081 *g* Brom mit 36·2911 *g* Schwefelkohlenstoff hergestellt worden war.

Bis zur bleibenden Braunfärbung des Reaktionsgemisches wurden 2·75 *g* der erwähnten Bromlösung verbraucht, entsprechend 0·22 *g* Brom. Theoretisch würde die Addition von zwei Atomen Brom zu einem Molekül Lactucon 0·23 *g* Brom erfordern.

Zur Kontrolle wurde die Schwefelkohlenstofflösung des Reaktionsgemisches bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten gelassen und das erhaltene Bromprodukt aus Schwefelkohlenstoff umkristallisiert.

Wir erhielten auf diese Weise kleine, gelblich gefärbte Kristallnadeln, deren Schmelzpunkt nicht bestimmt werden konnte, da die Substanz beim Erhitzen sich zersetzte.

Eine nach Carius ausgeführte Brombestimmung lieferte folgendes Resultat:

0·30 *g* Substanz gaben 0·2203 *g* Bromsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{23}H_{36}O_2Br_2$
Br.....	31·23	31·74

Dieses Ergebnis berechtigt nun zu dem Schlusse, daß das Lactucon im Molekül nur eine doppelte Bindung enthält.

Wie schon erwähnt, leitet sich das Lactuol und daher auch sein Essigester, das Lactucon, von einem Kohlenwasserstoffe $C_{21}H_{34}$ ab, welcher eine doppelte Bindung enthält, da ja das Lactucon zwei Atome Brom addiert. Die noch restierenden acht Kohlenstoffvalenzen müssen demnach derart im Lactuconmolekül verteilt sein, daß eine weitere Anlagerung von Halogen nicht mehr möglich ist. Es liegt daher die Vermutung nahe, daß im Lactuconmolekül ein Benzolkern vorhanden ist, da ja dem Benzol und seinen Homologen die allgemeine Formel $C_nH_{2n+2}-8H$ zukommt. Weitere Versuche zur Aufklärung der Konstitution des Lactucons sind noch im Gange und wird binnen kurzem über das Ergebnis derselben berichtet werden.

Studien in der Anthracenreihe.

I. Über Dibenzylanthracen und seine Derivate

von

Eduard Lippmann und **Rodolfo Fritsch.**

Aus dem III. chemischen Laboratorium der Universität des Prof. E. Lippmann.

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. April 1904.)

Bei Wiederholung der Versuche, welche die Reindarstellung des Dibenzylanthracens bezweckten, wurden wesentliche Abweichungen von den hier [1] gemachten Angaben beobachtet, so daß eine Überprüfung sämtlicher daselbst beschriebenen Versuche nach meiner Krankheit nicht nur als wünschenswert, sondern auch als notwendig gefunden wurde.

Darstellung des Dibenzylanthracens.

100 *g* Anthracen, 145 *g* Benzylchlorid, 10 *g* Zinkstaub und 1 *l* Schwefelkohlenstoff werden in einem Rundkolben mit aufsteigendem Kühler erhitzt. Zur Darstellung größerer Mengen dieses Kohlenwasserstoffes bedient man sich vorteilhaft eines hiezu geeigneten Apparates. Praktisch erwies sich die Verwendung eines kontinuierlichen Kohlensäurestroms behufs rascher Entfernung der gebildeten Salzsäure, da die Anwesenheit der letzteren den Endpunkt der Reaktion nicht erkennen läßt. Kann man keine Salzsäure mehr nachweisen, so wird das Lösungsmittel abdestilliert, der Rückstand mit Äther aufgenommen, so lange gewaschen, bis derselbe farblos abläuft.

Das so erhaltene Rohprodukt zeigt nach dem Umkristallisieren aus Benzol den Schmelzpunkt 239 bis 240°. Aus

[1] Monatshefte für Chemie, 1902, 402. Über Dibenzylanthracen von Ed. Lippmann und I. Pollak.

Eisessig werden lange Nadeln erhalten, die bei 241° schmelzen und starke blaue Fluoreszenz zeigen.

Der charakteristische Geruch der Substanz erinnert an Carbylaminbasen, während ihre Derivate geruchlos befunden wurden. Die Ausbeute beträgt 35% der angewendeten Anthracenmenge.

Was die Löslichkeit, das spezifische Gewicht betrifft, so behalten die früher gemachten Angaben ihre Gültigkeit.

Monobromdibenzylanthracen.

Die Bromierung wurde wesentlich verbessert, so daß man nicht mehr wie früher eine verdünnte Bromlösung in eine andere des Kohlenwasserstoffes eintropfen ließ. Das durch Kohlensäuregas verdünnte Brom läßt man Blase für Blase in eine Schwefelkohlenstofflösung des Kohlenwasserstoffes eintreten. Wir bedienten uns hiebei eines Apparates, der alle Kautschukverbindungen ausschließt und dieselben durch Glasschliffe ersetzt. Während nach der ursprünglichen Methode das Monobromid durch Bibromid und unverändertes Dibenzylanthracen verunreinigt erscheint, ist das nach beschriebener Methode dargestellte Präparat, wenn es einmal aus Schwefelkohlenstoff umkristallisiert wurde, chemisch rein, da es den Schmelzpunkt 187° zeigt. Die Ausbeute an Bromid beträgt 82% der theoretischen. Die Angabe, daß die Substanz unter Zersetzung schmilzt, gilt nur für ein nicht vollkommen gereinigtes Präparat, sonst erfolgt die Schmelzung bei raschem Erhitzen bei 187° ohne Zersetzung. Das Bromid bildet kleine, undeutliche, gelbe Kriställchen, die in warmem Schwefelkohlenstoff und Benzol leicht, in der Kälte hingegen schwer löslich sind. Gegen andere Solventien kommt das Verhalten nicht in Betracht, da es sich mit höher siedenden zersetzt, ebenso findet mit Alkoholen, Phenolen und organischen Säuren Umsetzung statt.

Verhalten gegen Wärme.

Da das Bromid, wie aus obigem ersichtlich, bereits bei 80° sich zu zersetzen beginnt, unter Entwicklung von Bromwasserstoff, so war a priori wahrscheinlich, daß diese

Abspaltung von Säure bei einer zu bestimmenden Temperatur am günstigsten, d. h. bei Vermeidung von Nebenprodukten vor sich gehen würde. Der Versuch hat dieser Anschauung entsprochen, denn wir erhielten durch Erhitzen des Bromides im Xylolbade bei 125 bis 130° einen Kohlenwasserstoff, der, wie nachträglich gezeigt werden soll, als Dibenzalanthracen $C_{56}H_{40}$ zu betrachten ist. Bei 3 *g* Bromid währt die Dauer der Abspaltung zirka 50 Stunden.

Verhalten gegen Wasser.

Wird das Bromid mit viel Wasser lange Zeit bei Gegenwart eines Alkalis gekocht, so erhält man, wie die Beilsteinprobe erwies, ein bromfreies Produkt. Dasselbe hat weder den Charakter noch zeigt es die Zusammensetzung des zu erwartenden Alkohols, sondern wurde identisch befunden mit dem oben erwähnten Kohlenwasserstoff. Die seinerzeit hierüber veröffentlichten Analysenresultate beziehen sich offenbar auf ein durch eine sauerstoffhältige Substanz verunreinigtes Präparat. Es ist leicht, ein solches Gemenge zu erhalten, das aber sich wesentlich in seinen Eigenschaften von dem später zu beschreibenden Alkohol unterscheidet.

3 *g* Bromid wurden mit 1250 *g* Wasser und 1·5 *g* Pottasche 15 Stunden mit aufsteigendem Kühler gekocht und nach dem Trocknen des Produktes auf der Tonplatte zuerst aus Benzol, dann aus Äther mit Soxhletapparat umkristallisiert. Die Eigenschaften, Schmelzpunkt sowie die später mitzuteilende Analyse identifizierten diese Substanz mit Dibenzalanthracen.

Verhalten gegen Kalium und Bleiacetat.

Da die trockenen Salze mit einer Benzollösung des Bromides selbst im Druckrohre unvollständig reagierten und sich immer unverändertes Bromid nachweisen ließ, so wurde eine Benzollösung des Bromides mit einer wässerigen dieser Salze am Rückflußkühler bis zur Bromfreiheit erhitzt.

Wird essigsaures Blei verwendet, so bildet sich in Wasser unlösliches Bleioxybromid, dagegen wird bei Verwendung von Kaliumacetat in Wasser lösliches Bromkalium gebildet. Das in

beiden Fällen erhaltene Produkt wird getrocknet und aus Eisessig umkristallisiert. Die hiebei sich bildenden kristallinischen Ausscheidungen erwiesen sich als Dibenzalanthracen, während die Mutterlauge bimolekulares Dibenzalanthracen enthielt, dessen Beschreibung weiter unten erfolgt.

Einwirkung des Bromides auf Chinolin.

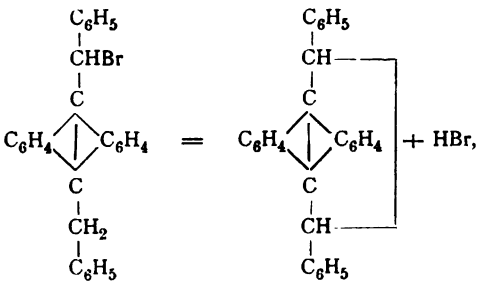
Dieselbe verläuft interessanterweise nach zwei verschiedenen, von den Versuchsbedingungen abhängigen Richtungen:

I. Wird ein Molekül Monobrombenzylanthracen in benzolischer Lösung auf 2 Moleküle Chinolin 20 Stunden (bei 10 *g* Bromid) am Wasserbad einwirken gelassen, so scheidet sich Chinolinbromhydrat aus, unter ausschließlicher Bildung des Dibenzalanthracens.

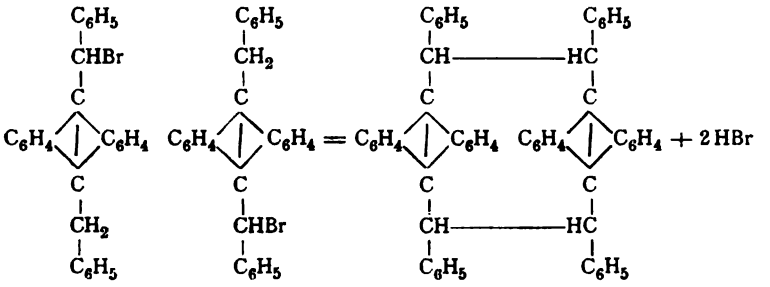
II. Läßt man auf ähnliche Weise ein Molekül Bromid auf ein Molekül Chinolin zirka 10 Stunden (bei 10 *g* Substanz) reagieren und fügt erst dann die gleiche Menge Chinolin hinzu, so entsteht als Hauptprodukt $C_{56}H_{40}$ das bimolekulare Dibenzalanthracen und in kleiner Menge $C_{28}H_{20}$.

Es ist immerhin bemerkenswert, daß Dibenzalanthracen und sein Polymeres nur unter gewissen Bedingungen sich nebeneinander bilden. Da die freiwerdende Bromwasserstoffsäure sofort von Chinolin gebunden wird, so kann an eine Polymerisation durch dieselbe wohl nicht gedacht werden. Vielmehr ist es wahrscheinlich, daß die Abspaltung des Bromwasserstoffes im ersten Falle intramolekular, während dieselbe im zweiten Falle aus 2 Molekülen Bromid erfolgt:

I.



II.



welche Anschauungen durch die später mitzuteilenden Molekulargewichtsbestimmungen bestätigt werden. 10 *g* Bromid wurden mit 3 *g* Chinolin nach oben beschriebener Weise 10 Stunden erhitzt, dann wurde nach Zusatz der gleichen Chinolinmenge gleich lang erhitzt, vom ausgeschiedenen bromwasserstoffsauren Chinolin abfiltriert und die Benzollösung mit Salzsäure und Wasser geschüttelt, um überschüssiges Chinolin zu entfernen, dann mit Chlorcalcium getrocknet und das Benzol abdestilliert. Der benzolfreie Rückstand wird mit wenig Eisessig ausgekocht, und zwar so oft, als noch etwas gelöst wird. Aus den vereinigten Filtraten scheidet sich das Polymere in gelben kompakten Kristallen aus, während sich im ungelösten Rückstande Dibenzalanthracen befindet. Die Ausbeute betrug bei 10 *g* Ausgangsmaterial an $C_{56}H_{40}$ 3·7 *g* und an $C_{28}H_{20}$ 2·2 *g*, also zusammen 5·9 *g*, während die Theorie 8·1 *g* erwarten läßt, also 72·8%.

Die im Soxhlet mittels Äther gereinigte Substanz schmilzt scharf bei 184°, ist leicht löslich in heißem Benzol, Chloroform mit rötlicher Fluoreszenz, schwerer in Äther, spurenweise in Alkohol. Mit konzentrierter Schwefelsäure tritt lebhafte Grünfärbung ein, zum Unterschiede von Dibenzalanthracen, das gegen dieses Reagens indifferent erscheint.

Analyse:

0·1506 *g* Substanz gaben 0·5192 *g* Kohlensäure und 0·0766 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{56}H_{40}$
C	94·02	94·38
H	5·64	5·62

Molekulargewichtsbestimmung:

Dieselbe wurde nach der Methode von Beckmann (Siedepunkterhöhung) von den Herren Alexander Pollak und Bruno Eissler im I. chemischen Universitätslaboratorium des Hofrats Professor A. Lieben unter der Leitung des Herrn Dr. C. Pomeranz ausgeführt und sagen wir den Herren für ihre Mühewaltung unseren besten Dank.

I. Substanz = 0·2135 *g*.
Gewicht des Lösungsmittels Benzol = 21·7 *g* $\Delta = 0·035°$.

II. Substanz = 0·2995.
Gewicht des Lösungsmittels Benzol = 21·7 *g* $\Delta = 0·05°$.

M Gefunden		*M* Berechnet für $C_{56}H_{40}$
I.	II.	
733·7	720·4	712

Mit Pyridin reagiert das Bromid auf ganz analoge Weise; es bilden sich beide Kohlenwasserstoffe: $C_{56}H_{40}$ Schmelzpunkt 184° und $C_{28}H_{20}$ Schmelzpunkt 236°.

Verhalten des Bromides gegen Eisessig.

Erhitzt man das Bromid mit großem Überschuß von Eisessig, so entweichen Ströme von Bromwasserstoff und dasselbe geht allmählich in Lösung. Das hiebei entstandene Produkt weist jedoch bei verschiedener Zusammensetzung wesentlich andere Eigenschaften auf als das seinerzeit als Alkohol beschriebene Präparat.

Wahrscheinlich lag damals ein Gemenge verschiedener Derivate vor, deren Reinigung mangelhaft durchgeführt wurde.

Die Analyse, die später angegeben werden soll, der Schmelzpunkt sowie andere Eigenschaften ergaben Identität mit dem Dibenzalanthracen. Gleiches Resultat lieferte ein Versuch im Druckrohre bei 145 bis 150°.

Darstellung des Dibenzalanthracens.

Wie dem oben Ausgeführten entnommen werden kann, entsteht dieser Kohlenwasserstoff bei verschiedenen Reaktionen, jedoch nur in geringen Mengen. Hieraus entwickelte sich naturgemäß das Bestreben, ein Verfahren zu finden, welches gestattet, größere Mengen in kurzer Zeit in reinem Zustande darzustellen.

Wir überzeugten uns bald, daß nachfolgende Methode die oben gewünschten Vorzüge besitzt. Erhitzt man das Bromid mit einem kleinen Überschuß von reinem Essigsäureanhydrid, so bemerkt man sofort reichliche Entwicklung von Bromwasserstoff, welcher Umstand uns veranlaßte, da die Korksubstanz von dieser Säure verkohlt wird, diese Operation in eingeschliffenen Apparaten auszuführen.

Die Dauer der Reaktion beträgt bei 5 *g* zirka 5 Minuten. Man kühlt rasch ab und saugt den ausgeschiedenen kristallinischen Niederschlag sofort ab, welcher bald als chemisch reines Dibenzalanthracen erkannt wurde, so daß nach Verdrängung des Anhydrids durch Äther jede weitere Reinigung entfällt. Ausbeute 50% der theoretischen. Die Prüfung auf Reinheit erfolgt durch den Schmelzpunkt und durch das Verhalten gegen Schwefelsäure.

Eigenschaften. Die so dargestellte Substanz schmilzt bei 234 bis 236°, doch wurde bei nach andern Methoden dargestellten Präparaten ein höherer Schmelzpunkt (237 bis 240°) beobachtet, obgleich die Analyse richtige Zahlen lieferte. Dieser Kohlenwasserstoff löst sich im Gegensatze zu dem früher beschriebenen Isomeren sehr schwer in Eisessig, Äther, Alkohol, Schwefelkohlenstoff, leichter hingegen in warmem Chloroform mit blauer Fluoreszenz und scheidet sich hieraus bei Zusatz von warmem Weingeist in hübschen gelben Kristallen aus.

Im Anhydridfiltrat befindet sich ein Gemenge verschiedener Substanzen: Kohlenwasserstoffe und ein Acetylderivat, dessen Trennung nicht gelang, dessen Anwesenheit aber durch einen Verseifungsversuch und Nachweis von Essigsäure klargestellt werden konnte.

Analyse des nach verschiedenen Methoden dargestellten Kohlenwasserstoffes:

I. 0·1424 *g* Substanz, gewonnen aus Bromid durch Abspaltung von Bromwasserstoffsäure beim Erhitzen, gaben 0·4912 *g* Kohlensäure und 0·0787 *g* Wasser.

II. 0·1536 *g* Substanz, gewonnen durch Kochen des Bromides mit Wasser, gaben 0·5324 *g* Kohlensäure und 0·0852 *g* Wasser.

III. 0·1506 *g* Substanz, erhalten durch Kochen mit Chinolin, gaben 0·5192 *g* Kohlensäure und 0·0766 *g* Wasser.

IV*a*. 0·1507 *g* Substanz, gewonnen durch Erhitzen des Bromides mit Eisessig, lieferten 0·5178 *g* Kohlensäure und 0·0826 *g* Wasser.

IV*b*. 0·1412 *g* Substanz, gewonnen wie bei IV*a*, gaben 0·4895 *g* Kohlensäure und 0·0771 *g* Wasser.

V. 0·1531 *g* Substanz, durch Erhitzen des Bromides mit Essigsäureanhydrid erhalten, gaben 0·5249 *g* Kohlensäure und 0·0884 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

	I	II	III	IV*a*	IV*b*	V	Berechnet für $C_{28}H_{20}$
C	94·07	94·53	94·02	93·70	93·94	93·50	94·38
H	6·10	5·62	5·64	5·08	6·02	6·41	5·62

Molekulargewichtsbestimmung:

Ihre Ausführung nach der Methode der Siedepunkterhöhung nach Beckmann ergab folgende Resultate:

I. Substanz = 0·2505 *g*.
Gewicht des Lösungsmittels Benzol = 19·25 *g*, $\Delta = 0{\cdot}10\,g$.

II. Substanz = 0·3050 *g*.
Gewicht des Lösungsmittels Benzol = 19·25 *g*, $\Delta = 0{\cdot}11\,g$.

M Gefunden		*M* Berechnet für $C_{28}H_{20}$
I.	II.	
339·6	375·8	356

Bromierung des Dibenzalanthracens.

Bei dem Eintropfen einer Bromchloroformlösung in eine gleiche Lösung des Kohlenwasserstoffes fand anfangs Addition statt unter Lösung. Bald jedoch erfolgt Abspaltung von Brom-

wasserstoff, dessen Entwicklung beim Abdestillieren des Chloroforms noch zunimmt.

Der Rückstand erwies sich als bromhaltig, weshalb derselbe durch anhaltendes Kochen mit Xylol vollständig entbromt wurde. Das so erhaltene bromfreie Produkt erweicht nach dem Umkristallisieren aus Chloroform bei 243° und ergab bei der Analyse Zahlen, die auf eine Verunreinigung mit Xylol schließen lassen. Wird die Entbromung mit Eisessig vollendet, so erhält man ein bei 199° schmelzendes Präparat, das, mit Kalihydrat verseift, essigsaures Kalium lieferte.

Anilinderivat des Dibenzylanthracens.

Wird das Bromid $C_{28}H_{21}Br$ mit 2 Molekülen Anilin am Wasserbade bei Gegenwart von Chloroform erwärmt, so bemerkt man die Ausscheidung von Anilinbromhydrat. Es wurden 10 *g* Bromid in der zehnfachen Menge Chloroform gelöst und 4 *g* Anilin zugefügt. Nach 10 Stunden wurde vom Anilinbromhydrat abfiltriert, zur Trockene eingeengt, mit Äther aufgenommen, um überschüssiges Anilin zu entfernen, und der Rückstand im Soxhlet mit wasserfreiem Äther extrahiert. Man erhält so gelblichgrüne Kristalle, die bei 233° scharf zu einer roten Flüssigkeit schmelzen. Während Chloroform diese Substanz leicht löst, nimmt Äther, Alkohol, Essigsäure, Schwefelkohlenstoff sie schwer auf.

Die Verbindung hält, wie Analysen zeigten, hartnäckig Wasser zurück, das nicht durch Trocknen im Trockenkasten eliminiert werden kann, da die Verbindung zersetzlicher Natur ist. Durch Umkristallisieren des Anilinderivates aus wasserfreien Solventien erhält man es aber wasserfrei.

Analyse der im Vakuum getrockneten Substanz:

0·1572 *g* Anilinderivat gaben 0·5240 *g* Kohlensäure und 0·0841 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

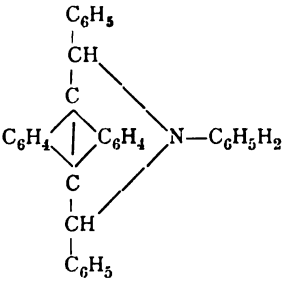
	Gefunden	Berechnet für $C_{34}H_{28}N$
C	90·90	90·89
H	5·94	6·01
N	—	3·10

Der Stickstoff läßt sich hier nach Lassaigne mit Natrium deutlich nachweisen; eine quantitative Bestimmung desselben konnte jedoch wegen des so geringen Stickstoffgehaltes (3·10%) nicht ausgeführt werden, da eine derartige Bestimmung sehr große Mengen Substanz in Anspruch nehmen würde.

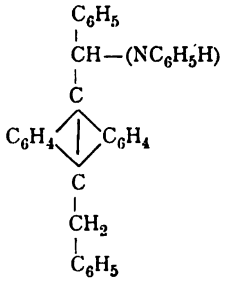
Da die Strukturformel des Dibenzylanthracens 4 Benzolkerne aufweist, so wird durch diese Anhäufung negativer Gruppen die basische Natur des Anilins wesentlich beeinflußt, so daß dieses Derivat sich gegen Mineralsäuren inert verhält. Auch verhält es sich passiv gegen Methyljodid und Essigsäure-Anhydrid im Druckrohre.

Von den möglichen Konstitutionsformeln dürfte eine der zwei folgenden in Betracht kommen:

I.



II.



Die Formel I scheint dem Verhalten der Substanz gegen Säuren und Jodmethyl besser Rechnung zu tragen, da hier der Stickstoff fünfwertig ist. Auch spricht die Erfahrung entschieden dafür, daß die Bromwasserstoffsäure-Abspaltung mit dem Wasserstoff der CH_2-Gruppe, die an den Kohlenstoff, in der Mesostellung, gebunden ist, stets erfolgt.

Äthoxyldibenzylanthracen.

Bereits in der ersten Mitteilung wurde seine Bildung wie Zusammensetzung beschrieben. Man erhält dasselbe in guter Ausbeute, wenn man zu einer kochenden Benzollösung des Bromides $C_{28}H_{21}Br$ langsam Weingeist zutropfen läßt; hiebei scheidet sich der Ester unter gleichzeitiger Bildung von Bromwasserstoffsäure, aus. Die weißen Kriställchen schmelzen aus

Äther umkristallisiert, bei 197°, dagegen aus Benzol erhalten bei 217°, welche Differenz durch den Gehalt an Kristallbenzol zu erklären ist. Eine gewogene Menge des aus Benzol umkristallisierten Produktes wurde bis zur Gewichtskonstanz bei 178° getrocknet; die Gewichtsabnahme beträgt 4·25%.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_{28}H_{21}OC_2H_5)_4 \cdot C_6H_6$
C_6H_6	4·25	4·60

Hiebei sinkt der Schmelzpunkt auf 194°. Ferner kann auch durch wiederholtes Umkristallisieren aus Äther die Verbindung benzolfrei erhalten werden.

Analyse:

0·1897 *g* Substanz gaben 0·6241 *g* Kohlensäure und 0·1099 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{30}H_{26}O$
C	89·72	89·55
H	6·43	6·46

Wir überzeugten uns schließlich, daß das Bromid ganz analog auf Methyl- und Amylalkohol reagiert, so daß diese Methode zur Darstellung der Alkyläther eine allgemeine genannt werden kann.

Verseifung des Äthers.

Dieselbe erfolgt nicht beim Erhitzen mit alkoholischem Ätzkali selbst im Druckrohre, wohl aber, wenn man den Äther mit fünfprozentiger Schwefelsäure lange Zeit kocht. 5 *g* wurden mit 100 cm^3 dieser Säure 60 Stunden über freiem Feuer erhitzt. Der Niederschlag wurde abgesaugt und nach dem Trocknen aus einem Gemenge von Chloroform und Weingeist umkristallisiert. Im Destillate des schwefelsauren Filtrates konnte mittels der Jodoformreaktion sicher Weingeist nachgewiesen werden.

Analyse:

II. 0·1582 *g* der erhaltenen Substanz ergaben 0·4543 *g* Kohlensäure und 0·0955 *g* Wasser.

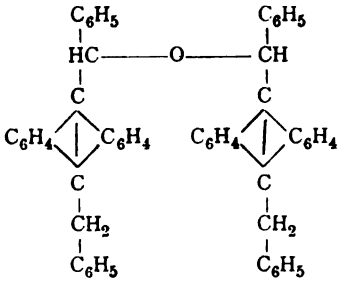
In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{56}H_{42}O$
C	91·73	92·05
H	6·00	5·75

Die Reaktionsgleichung dürfte wie folgt verlaufen:

$$2\,C_{28}H_{21}{-}O{-}C_2H_5 + H_2O = 2\,C_2H_5{-}OH + C_{28}H_{21}{-}O{-}C_{28}H_{21}.$$

Seine Konstitutionsformel wäre:



Eigenschaften. Diese Substanz, welche in Lösung bläulich fluoresziert, kristallisiert in weißen Schuppen, die bei 213 bis 215° schmelzen, leicht löslich in Chloroform, Benzol, schwerer dagegen in Äther sind.

Acetat des Oxydibenzylanthracens.

Läßt man das Bromid auf Silberacetat einwirken, so verläuft die Reaktion nach zwei Richtungen. Einerseits wird Bromwasserstoffsäure abgespalten, die unter Bildung von Essigsäure Bromsilber bildet, während andrerseits ein Atom Brom durch den Rest $-O-C_2H_3O$ ersetzt wird.

Obgleich die Umsetzung bereits in der Kälte erfolgt, sahen wir uns doch veranlaßt, dieselbe bei Wasserbadtemperatur auszuführen, da die Produkte besser charakterisiert sind und die Reaktionsdauer gekürzt wird. Das Bromid, in Chloroform gelöst, wurde mit gewogener Menge im Vakuum vollständig getrockneten Silberacetates kurze Zeit digeriert. Eine Probe zeigte nach vollständiger Entfernung des Chloroforms und

der sich bildenden Essigsäure, daß das Brom vollständig eliminiert war.

Die Dauer der Reaktion betrug bei 5 *g* Bromid und 2·7 *g* Silberacetat zirka 12 Minuten.

Das ausgeschiedene Bromsilber wird abgesaugt und so lange gewaschen, bis dasselbe einheitlich gefunden wurde. Die gesammelten Filtrate wurden abdestilliert und der Rückstand mit Äther aufgenommen, vom unlöslichen Anteil, der aus Dibenzalanthracen (Schmelzpunkt 236°) besteht, getrennt.

Die ätherische Lösung scheidet beim längeren Stehen einen Niederschlag ab, der nach der Reinigung, Lösen in Chloroform, Fällen mit Weingeist bei 158° erweicht und als Essigester des entsprechenden Alkohols angesehen werden muß.

Bei dem oben beschriebenen Versuch erhielt man 1·5 *g* Acetat und 2·5 *g* Kohlenwasserstoff.

Die Reaktion geht also nach folgenden zwei Gleichungen vor sich:

I. $C_{28}H_{21}Br + CH_3—COOAg = AgBr + CH_3—COOH + C_{28}H_{20}$.

II. $C_{28}H_{21}Br + CH_3—COOAg = AgBr + C_{28}H_{21}—O—CO—CH_3$.

Eigenschaften. Der Ester erwies sich als leicht löslich in kaltem Chloroform, Äther; schwer hingegen wird derselbe von Weingeist (blaue Fluoreszenz), Benzin, Essigsäure, Schwefelkohlenstoff aufgenommen. Er bildet weiße Kristalle, die sich mit Schwefelsäure grün färben.

Analyse:

0·1496 *g* Substanz gaben 0·4753 *g* Kohlensäure und 0·0792 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{30}H_{24}O_2$
C	86·44	86·53
H	5·88	5·70

Oxydibenzylanthracen.

Da, wie oben erwähnt, das Acetat in Weingeist schwer löslich ist, so geht die Verseifung mit alkoholischem Kali sehr langsam vor sich. Erhitzen im Druckrohr bei höherer Temperatur erwies sich als nachteilig, da unter diesem Umstand ein Gemenge von Dibenzalanthracen und seines Polymeren neben nur geringen Mengen Alkohol entsteht.

Bei Verarbeitung von 1 *g* Acetat währte die Verseifung 10 Stunden, nach welcher Zeit die alkoholische Lauge erneuert wurde, um weitere 10 Stunden erhitzt zu werden. Aus den vereinigten Filtraten wurde die Hauptmenge Alkohol abdestilliert, angesäuert, der ausgeschiedene flockige Niederschlag abgesaugt und nach dem Trocknen einer nochmaligen zehnstündigen Verseifung unterworfen. Die durch Waschen mit Wasser von Salzen befreite Substanz wurde nach dem Trocknen im Vakuum mit wenig Äther aufgenommen und durch Filtrieren von etwaigen Spuren von Kohlenwasserstoff getrennt.

Nach dem Abdunsten des Äthers wird der Rückstand aus viel Weingeist umkristallisiert. Der Alkohol scheidet sich in fleischroten Kriställchen aus, die bei 151° scharf schmelzen. In Weingeist gelöst zeigen diese rote Fluoreszenz. Von Chloroform und Benzol werden diese leichter aufgenommen.

Analyse der im Vakuum getrockneten Substanz:

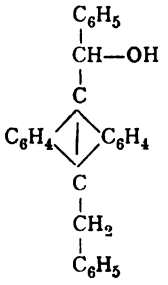
I. 0·1488 *g* Substanz gaben 0·4879 *g* Kohlensäure und 0·0797 *g* Wasser.
II. 0·1506 *g* Substanz gaben 0·4942 *g* Kohlensäure; die Wasserstoffbestimmung ging verloren.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{28}H_{22}O$
	I	II	
C	89·43	89·49	89·83
H	5·95	—	5·85

Daß hier wirklich ein Alkohol vorliegt, geht aus dem unzweideutigen Verhalten dieser Verbindung gegen Acetylchlorid hervor. Erhitzt man den Alkohol längere Zeit mit diesem Chlorid, so wird unter Entwicklung von Salzsäuregas das Acetat regeneriert, was durch den Schmelzpunkt, Verhalten gegen Lösungsmittel und die wieder auftretende bläuliche Fluoreszenz bestätigt wurde.

Da die Konstitutionsformel dieses Alkohols



wäre, so ist derselbe als sekundärer Alkohol aufzufassen, der bei der Oxydation ein Keton oder Anthrachinon und Benzoesäure geben kann, was durch weitere Versuche zu beweisen wäre.

Ähnliche Versuche mit dem analog dargestellten Dibromdibenzylanthracen sollen demnächst mitgeteilt werden.

Über die isomeren Pyrogalloläther

(III. Mitteilung)

von

J. Herzig und **J. Pollak.**

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Mit 2 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Juni 1904.)

In der zweiten Abhandlung[1] haben wir die Darstellung des Pyrogallolmonomethyläthers von der Stellung 1 aus Pyrogallolmonomethyläthercarbonsäure beschrieben und haben betont, daß die Ausbeute an dieser Säure sehr schlecht ist und daß infolgedessen diese Darstellungsweise für den Pyrogalloläther sich nicht eignet. Das weitere Studium dieser Verbindung mußten wir uns für den Moment vorbehalten, als es uns gelingen sollte, entweder eine bessere Methode für die Darstellung der Monoäthersäure oder des Pyrogallolmonomethyläthers selbst ausfindig zu machen.

Man konnte daran denken, letztere Verbindung aus dem Pyrogallol direkt zu bekommen, zumal schon Benedikt[2] bei der Äthylierung mit der theoretischen Menge von Kali und Jodäthyl den Pyrogallolmonoäthyläther erhalten hat. Dabei liegt aber folgende Erwägung sehr nahe. Das Verhalten der Gallussäure und der Pyrogallocarbonsäure gegen Diazomethan sowie gegen Kali und Dimethylsulfat hat gezeigt, daß zwar die paraständige Hydroxylgruppe bevorzugt erscheint, daß aber auch die Hydoxylgruppe in der Metastellung sterisch nicht

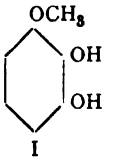
---

[1] Monatshefte für Chemie, XXV.

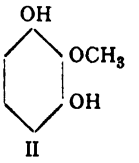
[2] Berl. Ber., IX, 125 (1876).

behindert wird. Diese zum Carboxylreste metaständige Gruppe befindet sich im Falle der Pyrogallolcarbonsäure zwischen zwei anderen Hydroxylresten, was die leichte Ätherifizierbarkeit um so merkwürdiger erscheinen läßt.

Das gleiche Verhalten bei der Alkylierung des Pyrogallols mit Kali und Jodmethyl vorausgesetzt, mußte man also bei Anwendung nur eines Molekels Kali die gleichzeitige Bildung beider isomerer Monomethyläther von der Stellung 1 respektive 2 der Methoxylgruppe (I und II) erwarten.



I

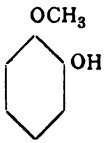


II

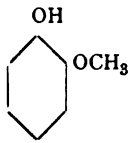
Wie unsere Versuche ergeben haben, ist dies in der Tat der Fall und wir konnten diese beiden Äther in Form der Acetylprodukte voneinander trennen, die Acetylderivate verseifen und so die freien Monomethyläther charakterisieren. Die eine der dargestellten Verbindungen erwies sich als identisch mit dem von uns aus Pyrogallomonomethyläthercarbonsäure dargestellten Körper, während die andere den bisher noch nicht bekannten Monomethyläther von der Stellung 2 darstellt. Wir haben schon in der zweiten Abhandlung erwähnt, daß der von Hoffmann-La Roche[1] beschriebene Pyrogallolmonomethyläther von dem Äther I verschieden sein muß. Es blieb aber immerhin die Möglichkeit der Identität mit dem Äther der Formel II. Unsere Beobachtungen sprechen nun aber auch dagegen und es dürfte daher in der Substanz von Hoffmann-La Roche überhaupt gar kein Pyrogallolderivat vorliegen. Mit Rücksicht darauf, daß das Ausgangsmaterial für diese Verbindung eine Guajakolmonosulfosäure war, liegt also, nachdem ein Pyrogallolmonomethyläther ausgeschlossen ist, nur die Möglichkeit eines Oxyhydrochinonderivates vor (III oder IV).

---

[1] Chem. Centralbl., 1900, II, 459.

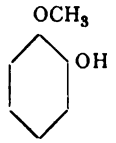


III



IV

Nach den vorliegenden Daten kann der Körper von Hoffmann-La Roche mit dem von Will[1] beschriebenen Äther IV nicht als identisch bezeichnet werden. Es bleibt also für die erstere Verbindung nur mehr die Formel des noch nicht bekannten Monoäthers III und demzufolge auch für die Guajakolsulfosäure die entsprechende Stellung (V).



V

Diese Stellung der Sulfogruppe ist übrigens im vorhinein weit wahrscheinlicher als die von Hoffmann-La Roche angenommene Orthostellung.

Die beiden von uns dargestellten Pyrogallolmonomethyläther liefern, in wässeriger Lösung mit Eisenchlorid oxydiert, braune bis dunkelschwarze amorphe Niederschläge, deren genaue Untersuchung wir uns vorbehalten. Aus diesen Substanzen konnten wir bisher kein kristallisiertes Derivat erhalten, auch war es uns nicht möglich, durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf das Oxydationsprodukt des Äthers von der Stellung 1 Hexaoxydiphenyl darzustellen. Um so interessanter dürfte sich das Studium der Autoxydation dieser Stoffe gestalten, welches wir nach dem Vorgange von Harries[2] zu unternehmen gedenken. In dieser Richtung läßt sich schon heute folgendes bemerken. Nimmt man als Maß für die Autoxydation die Verfärbung in alkalischer Lösung, so kann man

[1] Berl. Ber., XXI, 606 (1888).

[2] Berl. Ber., XXXV, 2954 (1902).

behaupten, daß die beiden nunmehr bekannten Dimethyläther nicht autoxydabel sind, da ihre alkalischen Lösungen auch nach einigen Tagen keine merkliche Verfärbung zeigen. Mit Oxydationsmitteln unterscheiden sich bekanntlich die beiden Diäther in der Art, daß der Hofmann'sche ($OCH_3^1 . OH^2 . OCH_3^3$) Coerulignon liefert, während der von uns dargestellte ($OCH_3^1 . OCH_3^2 . OH^3$) kein ähnliches Produkt beobachten läßt.

Der Monoäther von der Stellung 1 der OCH_3-Gruppe löst sich in Alkali mit gelber bis braungelber Färbung und die Lösung verfärbt sich momentan. Der andere Monomethyläther ($OH^1 . OCH_3^2 . OH^3$) löst sich mit violetter Farbe in Alkali. Die Farbe verschwindet nach einigen Minuten und macht einer reingelben Nuance Platz, welche dann ziemlich resistent ist. In konzentrierter Lösung war aber immerhin nach Tagen eine Verfärbung wahrnehmbar. Mit Eisenchlorid reagieren, wie bereits bemerkt, beide Monoäther, ob in gleichem Sinne bleibt vorläufig unentschieden. Für die Autoxydation scheint also jedenfalls die Anwesenheit der beiden freien Hydroxylgruppen 1 und 2 notwendig.

Durch die nunmehr in der Richtung der Alkylierung des Pyrogallols und dessen Carbonsäuren abgeschlossene Untersuchung hat es sich gezeigt, daß in allen Fällen die Metastellung zur Carboxylgruppe sich gerade so leicht alkylieren läßt, wie der paraständige Hydroxylrest und daß auch keine sterische Behinderung durch zwei orthoständige Hydroxylgruppen nachweisbar ist. Die zum Carboxyl orthoständige Hydroxylgruppe läßt sich hingegen nur außerordentlich viel schwieriger alkylieren.

Weiterhin konnten wir alle theoretisch möglichen Methyläther des Pyrogallols darstellen und wir hoffen, daß sich noch manches interessante Resultat beim Studium der Oxydationsvorgänge wird erlangen lassen.

Partielle Methylierung des Pyrogallols.

50 *g* Pyrogallol wurden mit 18 *g* Kali und 80 *g* Jodmethyl in alkoholischer Lösung durch 10 Stunden gekocht. Der Alkohol wurde abdestilliert, das Reaktionsprodukt in Wasser

gelöst, etwas angesäuert und dann mit Äther so gut als es geht erschöpft. Der ätherische Extrakt, mit schwefliger Säure und dann mit Wasser gewaschen, hinterläßt nach dem Abdestillieren ein dickes Liquidum, welches bei 100° im Vakuum getrocknet und dann einer fraktionierten Destillation unterworfen wird. Bei den ersten Destillationen wurden die höchst siedenden Fraktionen sehr rasch fest und als unverändertes Pyrogallol erkannt. Auf diesem Wege konnte das Pyrogallol bis auf sehr geringe Mengen entfernt werden. Die niederer siedenden Partien erwiesen sich als Gemische der beiden Monoäther und der Diäther. Zum Behufe der Trennung wurden dieselben in üblicher Weise acetyliert. Die Acetylderivate der Diäther sind ölig, während die acetylierten Monoäther kristallinisch erstarren. Durch Absaugen und Nachwaschen mit Wasser konnte das kristallinische Gemisch beider Diacetylmonomethylderivate gewonnen werden. Letztere lassen sich dann sehr leicht durch Umkristallisieren aus Alkohol voneinander trennen und genau charakterisieren. Die Differenz in Bezug auf die Löslichkeit in Alkohol ist so groß, daß diese Trennung nahezu quantitativ ausgeführt werden konnte.

Der in Alkohol schwer lösliche Anteil zeigte einen Schmelzpunkt 91 bis 93° C. (unkorr.) und erwies sich als identisch mit dem von uns bereits beschriebenen

Pyrogalloldiacetylmonomethyläther

$$C_6H_3.O\overset{1}{C}H_3.O\overset{2}{C}_2H_3O.O\overset{3}{C}_2H_3O.$$

Wir haben diese Verbindung aus Alkohol auch in meßbaren Kristallen erhalten und Herr Hofrat v. Lang hatte die Güte, die Bestimmung derselben zu übernehmen, wofür wir ihm unseren besten Dank abstatten. Er teilt uns folgendes mit:

Kristallsystem: Triklinisch

$$a:b:c = 0{\cdot}7546:1:0{\cdot}7349$$
$$bc = 102°\ 14'$$
$$ca = 99\ \ 52$$
$$ab = 116\ \ 35$$

Beobachtete Formen: 100, 010, 001, $1\bar{1}0$, $0\bar{1}1$.

	Berechnet	Gemessen
010.100 =		*59° 50′
100.$1\bar{1}0$		*46 48
$1\bar{1}0.0\bar{1}0$	73° 22′	
010.001	70 54	70 56
001.$0\bar{1}1$		*46 9
$0\bar{1}1.0\bar{1}0$	62 57	62 30
100 001		*72 18
100.$0\bar{1}1$	95 32	96 18
001.$1\bar{1}0$		*86 30
$0\bar{1}1.1\bar{1}0$	73 59	73 15

Die Kristalle sind tafelförmig durch das Vorherrschen der Fläche $1\bar{1}0$ und bestehen meist aus zwei Individuen in Zwillingsstellung: Zwillingsachse senkrecht zur Fläche 010.

Auf Fläche $1\bar{1}0$ ist eine optische Achse zu sehen.

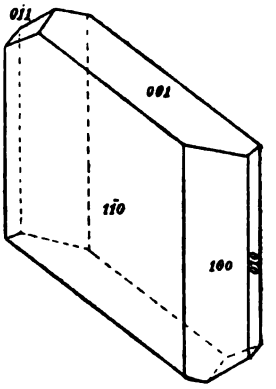


Fig. 1.

Der Schmelzpunkt der schön ausgebildeten Kristalle lag bei 90 bis 93° C. (unkorr.) und der Mischschmelzpunkt mit dem Präparate aus der Monoäthersäure wurde bei 91 bis 93° C. (unkorr.) beobachtet. Dieses Acetylprodukt wurde auf dem Wasserbade mit einer Schwefelsäure von dem Verhältnisse 1 H_2SO_4: 4 H_2O verseift. Das Reaktionsprodukt, mit Äther[1] erschöpft, gibt an denselben einen Körper ab, der bei 163 bis 164° C. (unkorr.) bei 48 *mm* Druck siedet, wobei das Destillat nach einiger Zeit erstarrt. Diese kristallinisch erstarrte Masse, auf eine Tonplatte aufgestrichen und getrocknet, zeigte den Schmelzpunkt von 38 bis 41° C. (unkorr.). Bei unserem aus der Monoäthersäure dargestellten Präparat hatten wir 37 bis 40° C. beobachtet.

[1] Der hiezu verwendete Äther muß vorher gereinigt und frisch destilliert werden. Nicht reiner Äther bewirkt Braunfärbung, so daß das Reaktionsprodukt einen dunklen, schmierigen Rückstand bei der Destillation zurückläßt.

Die letzten Laugen der alkoholischen Lösung der Acetylderivate enthalten einen wesentlich tiefer schmelzenden Körper und durch wiederholtes Umkristallisieren konnten wir den Schmelzpunkt konstant bei 51 bis 54° C. (unkorr.) bestimmen. Auch hier hat Herr Hofrat v. Lang die Messung der aus Alkohol gewonnenen, schön ausgebildeten Kristalle gütigst übernommen. Er teilt uns hierüber folgendes mit:

Kristallsystem monoklinisch

$$a:b:c = 1{\cdot}0156:1:2{\cdot}1296$$
$$ac = 100°\ 48{\cdot}5'$$

Beobachtete Formen: 001, 110, 011, 111, $1\bar{1}1$.

	Gemessen	Beobachtet
$110.1\bar{1}0$ =		*89° 18′
001.111 =		*64 40
111.110	17° 42′	
$110.11\bar{1}$	19 11	19 9
$11\bar{1}.00\bar{1}$	78 27	78 28
001.110		*82 22
001.011	64 27	64 26
$011.01\bar{1}$	51 6	
110.011	46 15	
$110.01\bar{1}$	54 48	54 44
$110.1\bar{1}1$	86 43	86 58
011.111	40 16	40 14
$111.1\bar{1}\bar{1}$	92 52	
$1\bar{1}\bar{1}.0\bar{1}\bar{1}$	46 52	
$111.1\bar{1}1$	88 2	
$11\bar{1}.1\bar{1}\bar{1}$	79 44	

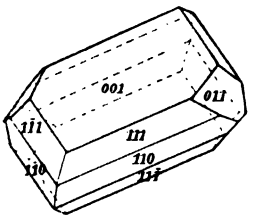


Fig. 2.

Die Kristalle haben durch das Vorherrschen der Fläche 001 einen tafelförmigen Habitus; auf dieser Fläche ist eine optische Achse zu sehen, die Ebene der optischen Achse fällt daher mit der Symmetrieebene zusammen.

Wie die folgende Analyse im Zusammenhange mit dem Schmelzpunkte zeigt, liegt hier die isomere Verbindung

$$C_6H_3.OC_2^1H_3O.OCH_3^2.OC_2^3H_3O$$

vor.

0·2336 *g* vakuumtrockene Substanz lieferten nach Zeisel 0·2421 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_3(OC_2H_3O)_2(OCH_3)$
CH_3O	13·68	13·83

Die Verseifung dieses Acetylderivates geschah genau so, wie oben bereits beschrieben. Das Verseifungsprodukt siedet bei 154 bis 155° C. (unkorr.) unter einem Druck von 24 *mm* und das Destillat zeigte, nach dem Erstarren auf eine Tonplatte gestrichen, den Schmelzpunkt von 76 bis 82° C. (unkorr.). Der Körper läßt sich aus Benzol umkristallisieren und zeigt dann den konstanten Schmelzpunkt bei 85 bis 87° C. (unkorr.)

0·2140 *g* vakuumtrockene Substanz gaben nach Zeisel 0·3622 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_3(OH)_2OCH_3$
CH_3O	22·34	22·14

Die Ausbeute bei der Verseifung war in beiden Fällen zirka 80% der theoretisch geforderten.

Was aber die Ausbeute an den Acetylprodukten betrifft, so haben wir nach Abscheidung der Hauptmenge des Pyrogallols aus 100 *g* Pyrogallol 52 *g* öliges Alkylierungsprodukt erhalten. Dieses Öl acetyliert lieferte nach dem Absaugen der öligen Acetylderivate 44 *g* kristallinische Substanz. Aus dieser konnten 16 *g* reines Acetylprodukt vom Schmelzpunkt 90 bis 93° C., 15 *g* reines Produkt vom Schmelzpunkt 51 bis 54° C. und 6 *g* von dem Gemische beider Substanzen gewonnen werden. Der Rest geht auf unvermeidliche Verluste und ölige Acetylderivate.

Durch die Beobachtungen von Hofmann und uns ist es ermittelt worden, daß die beiden isomeren Dimethyläther ölige

Acetylverbindungen liefern und diese werden wohl auch in unserem Falle vorliegen. Da es nun aber nach dem oben Gesagten sehr wahrscheinlich ist, daß beide isomeren Dimethyläther entstehen und andrerseits eine Methode zur Trennung dieser Verbindungen bis jetzt nicht vorhanden ist, haben wir die Aufarbeitung dieser öligen Produkte unterlassen, um so mehr, als wir ja heute im Besitze bequemer Methoden zur Darstellung der reinen Diäther sind.

Die Diäther reichern sich bei der fraktionierten Destillation in der niederst siedenden Partie an und es ist infolgedessen immer von Vorteil, wenn diese Fraktion möglichst gut abgesondert wird, weil die öligen Acetylprodukte die Ausscheidung der kristallinischen zum mindesten verzögern. Je weniger Diäther in den mittleren, von den pyrogallolhaltigen hochsiedenden Anteilen getrennten Fraktionen vorhanden ist, desto leichter und quantitativ befriedigender gestaltet sich die Aufarbeitung der Diacetylmonomethylderivate.

Über Derivate des Diacetonalkamins

(II. Mitteilung)

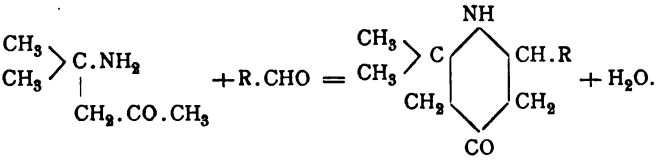
von

Moritz Kohn.

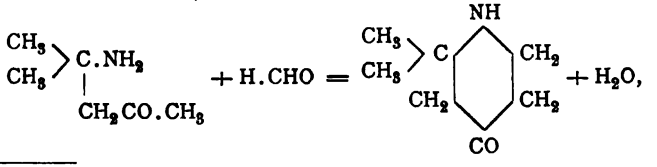
Aus dem chemischen Laboratorium des Hofrates Prof. Ad. Lieben an der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Juni 1904.)

Bei der Einwirkung von Aldehyden auf das Diacetonamin entstehen, wie die Untersuchungen von Heintz,[1] E. Fischer[2] und Antrick[3] gelehrt haben, Abkömmlinge des Ketohexahydropyridins, die sogenannten »zyklischen Acetonbasen«:



Diese Ringschließung wurde bei Anwendung verschiedener aliphatischer wie auch aromatischer Aldehyde beobachtet. Indes ist das erste Glied in der Reihe der zyklischen Acetonbasen, das bei der Einwirkung von Formaldehyd auf das Diacetonamin entstehen sollte,



[1] Annalen, *189*, 214; *191*, 122; *193*, 62.

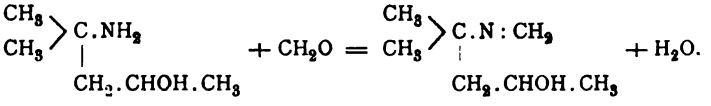
[2] Berl. Ber., *16*, 2236 und *17*, 1793.

[3] Annalen, *227*, 370.

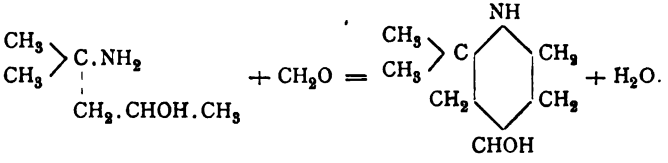
bisher unbekannt geblieben. Es scheint dies wohl an dem im Vergleiche mit den andern Aldehyden häufig anomalen Verhalten des Formaldehyds zu liegen.

In der folgenden Abhandlung soll über die Einwirkung des Formaldehyds auf das Diacetonalkamin, das von mir vor einiger Zeit beschriebene Methyldiacetonalkamin [1] und das Äthyldiacetonalkamin [2] berichtet werden, während die Einwirkung anderer Aldehyde auf diese Aminoalkohole späteren Untersuchungen vorbehalten bleibt.

Was das Diacetonalkamin betrifft, so war zu erwarten, daß dasselbe auf Formaldehyd in dem folgenden Sinne einwirken würde:



Es konnte aber auch nicht unmöglich erscheinen, daß bei der Einwirkung des Formaldehyds ein analoger Ringschluß erfolgen dürfte wie bei der Einwirkung von Aldehyden auf das Diacetonamin:



Ein solches Kondensationsprodukt wäre der der erwähnten bisher unbekannten zyklischen Acetonbase zugehörige sekundäre Alkohol.

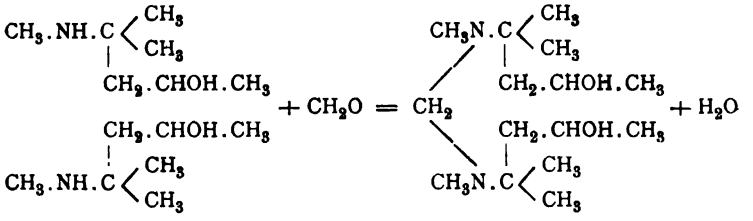
Bezüglich der Einwirkung des Formaldehyds auf das Methyldiacetonalkamin sowie auf das Äthyldiacetonalkamin war einerseits zu erwarten, daß sie in der gleichen Weise verlaufen würde wie die Einwirkung des Formaldehyds auf andere sekundäre Amine, wobei nach den Beobachtungen von

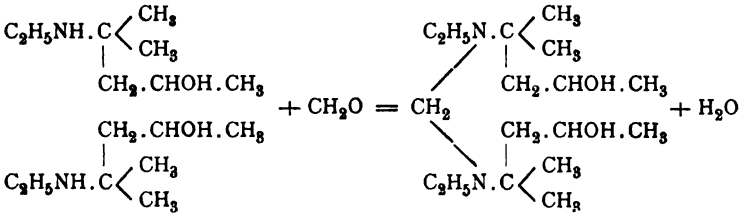
---

[1] Monatshefte für Chemie, 1904, p. 137 bis 139.

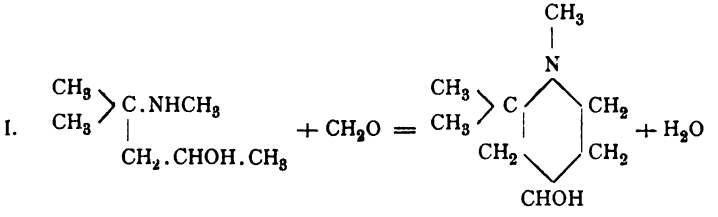
[2] Darstellung und Eigenschaften dieses Körpers werden im experimentellen Teile beschrieben.

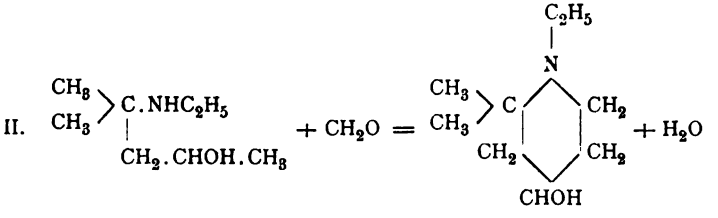
Kolotow,[1] Ehrenberg[2] und Henry[3] Methylendiaminderivate entstehen:





Andrerseits konnte auch hier möglicherweise die Bildung von Oxypiperidinen erfolgen:





Aus meinen in den folgenden Blättern dargelegten Versuchen geht jedoch hervor, daß sich keine dieser Erwartungen

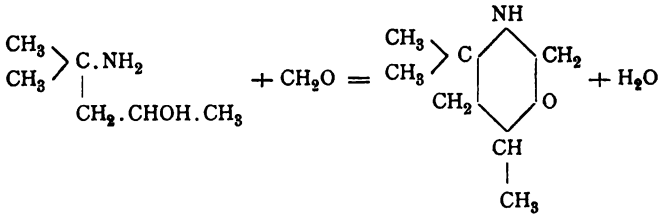
---

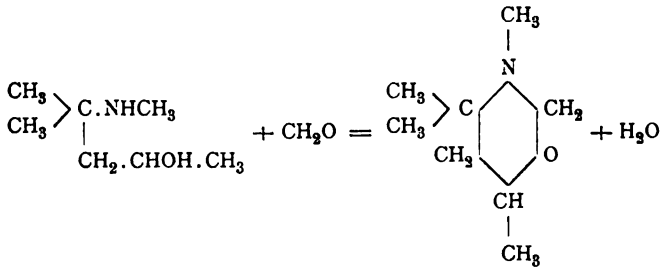
[1] Beilstein's Handbuch, I, p. 1151.

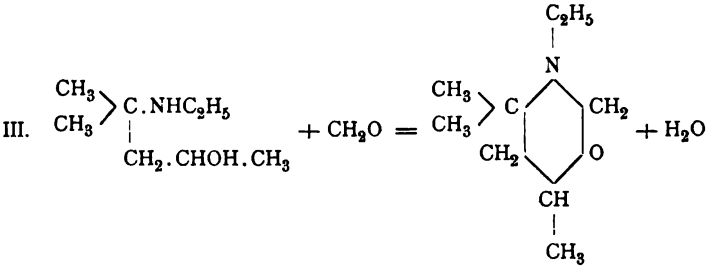
[2] Journal für prakt. Chemie, (2), 36, 119.

[3] Berl. Ber., 26; Ref. 934.

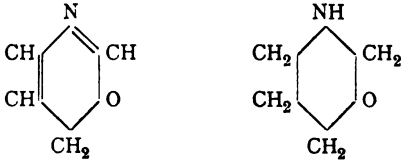
bestätigt hat, sondern die Einwirkung des Formaldehyds auf die drei Aminoalkohole folgendermaßen verläuft:

I. 

II. 

III. 

Demgemäß stellen die so erhaltenen Produkte Abkömmlinge des bisher unbekannten Tetrahydrometaoxazins dar:

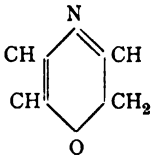


m-Oxazin Tetrahydrometaoxazin

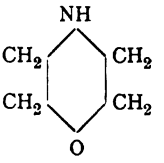
Derivate, die sich vom völlig hydrierten Metaoxazinring ableiten, sind meines Wissens bisher noch nicht beschrieben

worden und die in dieser Abhandlung beschriebenen drei Körper sind die ersten Repräsentanten dieser Reihe.

Wohl sind eine Anzahl von Abkömmlingen des nicht völlig hydrierten Metaoxazinringes bereits dargestellt worden. Hiezu sind namentlich die Pentoxazoline zu rechnen, deren Kenntnis wir den Arbeiten von Gabriel und Elfeldt,[1] Luchmann[2] und Kahan[3] verdanken. Auch das Stellungsisomere des Tetrahydrometaoxazins, das Tetrahydroparaoxazin,



p-Oxazin



Tetrahydroparaoxazin

ist von Knorr[4] als Muttersubstanz des Morphins erkannt und später synthetisch dargestellt worden. Knorr hat diese dem Piperidin in ihrem chemischen wie auch physikalischen Verhalten außerordentlich ähnliche Base Morpholin genannt und eingehend untersucht.[5] Alkylderivate des Morpholins sind desgleichen von Knorr[6] auf synthetischem Weg erhalten und genau beschrieben worden.

Unter den Gründen, welche mich veranlassen, die aus den erwähnten drei Aminoalkoholen bei der Einwirkung von Formaldehyd entstehenden Basen als Tetrahydrometaoxazinderivate anzusprechen, sind vor allem ihre niederen Siedepunkte zu erwähnen.

Die Base aus Formaldehyd und Diacetonalkamin siedet unter Atmosphärendruck unzersetzt von 149 bis 152° (unkorr.), die Base aus Formaldehyd und Methyldiacetonalkamin von 166 bis 168° (unkorr.) und die Base aus Äthyldiacetonalkamin

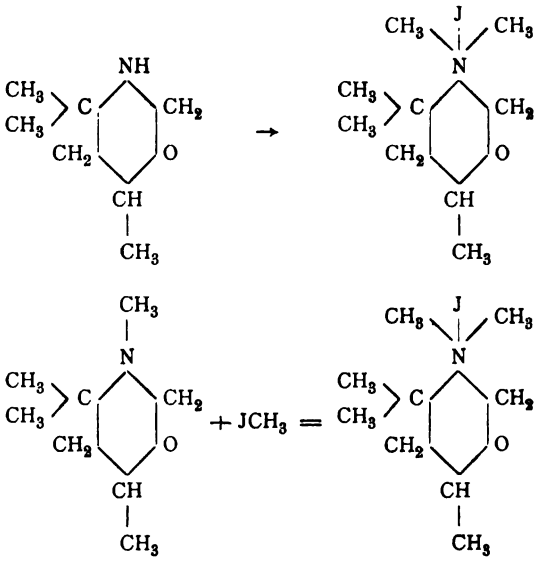
---

[1] Berl. Ber., *24*, 3213.
[2] Berl. Ber., *29*, 1428.
[3] Berl. Ber., *30*, 1319.
[4] Berl. Ber., *22*, 1113 und 2081.
[5] Annalen, *301*, 1 u. f.
[6] Annalen, *301*, 10 u. f.

und Formaldehyd von 176 bis 180° (unkorr.). Sämtliche eingangs erwähnten Substanzen, die möglicherweise hätten entstehen können, müßten bedeutend höhere Siedetemperaturen aufweisen.

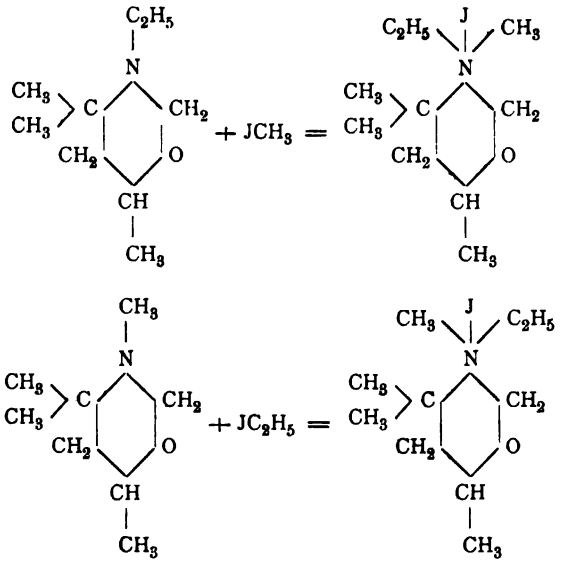
Alle drei Basen sind einsäurig, wie die Untersuchung ihrer Salze — es wurden ihre Chloroplatinate, Aurichlorate und Pikrate dargestellt — erwies.

Die Base aus Formaldehyd und Diacetonalkamin ist sekundär. Denn sie ließ sich quantitativ in ein Nitrosamin überführen, das im Vakuum unzersetzt destilliert werden konnte. Bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf die genannte Base wurde ein Monoacetylderivat erhalten, das auch unter Atmosphärendruck unzersetzt destillierbar ist und ausgesprochen basischen Charakter zeigt; denn es löste sich in verdünnten Säuren unter Erwärmung und lieferte ein Aurichlorat, das jedoch anomal zusammengesetzt ist. Die Base aus Formaldehyd und Diacetonalkamin ist ferner als sekundäre Base durch ihr Verhalten bei der Alkylierung charakterisiert. Hiebei wurde ein Jodmethylat erhalten, dessen Identität mit dem durch Addition von Jodmethyl an die Base aus Formaldehyd und Methyldiacetonalkamin entstehenden Produkte festgestellt wurde:



Auch hier wurde auf die Analyse der Jodmethylate wegen der Schwierigkeit, diese Substanzen völlig rein[1] darzustellen, verzichtet. Sie wurden in die Chlormethylate übergeführt und aus den letzteren die Chloroplatinate und Aurichlorate dargestellt. Beide Doppelsalze, die ausgehend von jedem der beiden Jodmethylate erhalten wurden, stimmten in Schmelzpunkt, Kristallform und allen andern Eigenschaften überein.

Die aus dem Methyldiacetonalkamin sowie aus dem Äthyldiacetonalkamin bei der Einwirkung von Formaldehyd entstehenden Basen sind tertiäre Basen, die keine Hydroxylgruppe mehr enthalten. Die Base aus Methyldiacetonalkamin und Formaldehyd addiert Jodmethyl schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht und vollständig. Hingegen verbindet sie sich mit Jodäthyl bei gewöhnlicher Temperatur sehr langsam, rascher jedoch in der Wärme. Die Base aus Äthyldiacetonalkamin und Formaldehyd verbindet sich desgleichen leicht mit Jodmethyl bei gewöhnlicher Temperatur. Das Jodäthylat der methylierten Base muß identisch sein mit dem Jodmethylat der äthylierten Base:



[1] Monatshefte für Chemie, 1904, p. 137.

Die Identität des Jodäthylates der methylierten Base und des Jodmethylates der äthylierten Base wurde ebenfalls in der Weise nachgewiesen, daß in beiden Additionsprodukten das Jod durch Chlor ersetzt wurde und aus jeder der beiden Chlorverbindungen das Aurichlorat und Chloroplatinat dargestellt wurde. Die Vergleichung dieser beiden Doppelsalze ergab ihre vollständige Übereinstimmung in allen Eigenschaften.

Die hier beobachtete Bildung von Abkömmlingen des Tetrahydrometaoxazins erscheint leicht verständlich auf Grund der Angaben Henry's[1] über die Einwirkung des Formaldehyds auf Amine. Der genannte Forscher gibt nämlich an, daß primäre wie auch sekundäre Amine in der ersten Phase mit Formaldehyd unter Bildung von Derivaten des Aminomethanols reagieren:

$$\text{I.}\quad R.NH_2 + CH_2O = R.NH.CH_2.OH$$

$$\text{II.}\quad \begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\!\!>\!\!NH + CH_2O = \begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\!\!>\!\!N.CH_2OH$$

Allerdings sind dies meist unbeständige Körper, die dann weitergehende Zersetzungen erleiden. Im vorliegenden Falle müßte also die Einwirkung des Formaldehyds im Sinne der Auffassung Henry's zunächst in der folgenden Weise verlaufen:

$$\text{I.}\quad \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!\!C(CH_2.CHOH.CH_3).NH_2 + CH_2O = \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!\!C(CH_2.CHOH.CH_3).NH.CH_2OH$$

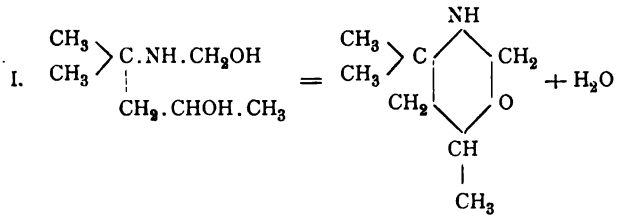
$$\text{II.}\quad \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!\!C(CH_2.CHOH.CH_3).NHCH_3 + CH_2O = \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!\!C(CH_2.CHOH.CH_3).N(CH_3).CH_2OH$$

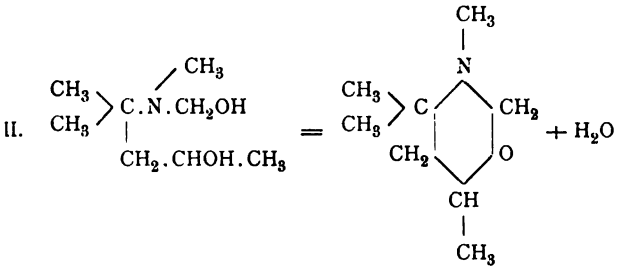
$$\text{III.}\quad \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!\!C(CH_2.CHOH.CH_3).NH.C_2H_5 + CH_2O = \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!\!C(CH_2.CHOH.CH_3).N(C_2H_5).CH_2OH$$

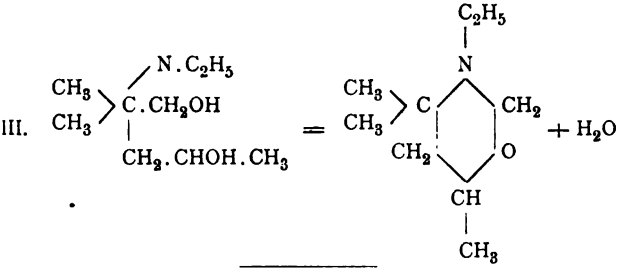
Die so entstehenden Körper sind, wie unmittelbar ersichtlich, hinsichtlich ihrer Konstitution den δ-Glykolen sehr ähnlich

[1] Bull. Soc. Chim. [3], *13*, 157.

welch letztere bekanntlich leicht und glatt beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure in ihre inneren Anhydride[1] übergehen. Der Umstand, daß diese in der ersten Reaktionsphase gebildeten zweiwertigen Alkohole nicht isoliert worden sind, spricht dafür, daß hier schon bei der Versuchstemperatur und ohne Einwirkung einer verdünnten Säure Anhydrisierung unter Bildung der entsprechenden δ-Oxyde erfolgt:





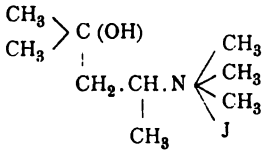


Spätere Versuche werden zeigen, ob auch andere Aldehyde mit dem Diacetonalkamin, seinem Methyl- und Äthylderivat gleichfalls unter Bildung von Abkömmlingen des Tetra-

[1] Lipp, Berl. Ber., *18*, 3283 und 3286; Demjanov, Beilstein's Handbuch, I, 309. Zur Erklärung der Anhydridbildung siehe Lieben, Monatshefte für Chemie, 1902, p. 65 und 66.

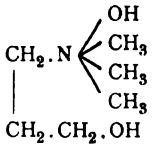
hydrometaoxazins reagieren. Auch soll die Einwirkung von Aldehyden auf das mit dem Diacetonalkamin stellungsisomere β-Oxyisohexylamin[1] untersucht werden. Hingegen wird die Ausdehnung der Untersuchung auf andere dem Diacetonalkamin und dem β-Oxyisohexylamin analog konstituierte Oxyamine sich voraussichtlich schwer durchführen lassen; denn Aminoalkohole, welche die Hydroxyl- und die Amidogruppe in 1, 3-Stellung zueinander enthalten, sind, soweit aus der Literatur hervorgeht, nur in geringer Anzahl bekannt und außerdem schwer zugänglich.

Schließlich wird in dieser Mitteilung auch über die Einwirkung von Jodmethyl auf das β-Oxyisohexylamin berichtet. Es ist aus demselben ebenso wie aus dem Diacetonalkamin[2] bei vollständiger Methylierung das Jodmethylat

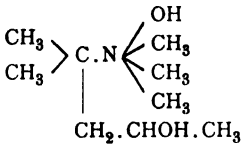


erhalten worden, das nach Überführung in das zugehörige Chlormethylat durch Darstellung des Chloroplatinates und des Aurichlorates charakterisiert wurde.

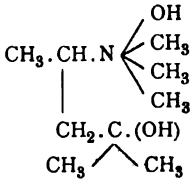
Die diesem Jodmethylat entsprechende Ammoniumbase kann ebenso wie die dem Jodmethylat aus dem Diacetonalkamin entsprechende Ammoniumbase[3] als ein Homologes des Homocholins von Partheil[4] betrachtet werden:



Homocholin



Ammoniumbase aus dem Diacetonalkamin



Ammoniumbase aus dem β-Oxyisohexylamin

---

[1] Monatshefte für Chemie, 1902, p. 756 bis 758.

[2] M. Kohn, Monatshefte für Chemie, 1904, p. 142 bis 144.

[3] Monatshefte, 1904, p. 148.

[4] Annalen, *268*, 175.

Die genaue Untersuchung dieser beiden isomeren Ammoniumbasen steht noch aus und soll demnächst in Angriff genommen werden.

Experimentelles.

Darstellung der Base $C_7H_{15}NO$ durch Einwirkung von Formaldehyd auf das Diacetonalkamin.

In frisch destilliertes Diacetonalkamin[1] wurde die äquimolekulare[2] Menge Formaldehyd in Form der ungefähr 38prozentigen wässerigen Lösung langsam und unter häufigem Umschütteln eingetropft. Hiebei erwärmte sich die Flüssigkeit ziemlich stark. Dann wurde ungefähr 3 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Nun war der Formaldehydgeruch völlig verschwunden. In das Reaktionsgemisch wurde jetzt festes Kali solange eingetragen, als dasselbe noch in Lösung ging. Die abgeschiedene Base wurde mit Äther aufgenommen und die alkalische Lösung durch mehrmaliges Ausschütteln mit Äther von den noch gelösten Anteilen der Base befreit.

Die vereinigten ätherischen Auszüge wurden mit festem Kali getrocknet und sodann durch Abdestillieren vom Äther befreit. Die zurückgebliebene Rohbase ging bei der Destillation unter Atmosphärendruck von 148 bis 155° über. Nach neuerlichem Trocknen über metallischem Natrium destillierte die Hauptmenge von 149 bis 152° (unkorr.) als wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit von intensiv aminartigem, aber nebenbei gewürzigem und betäubendem Geruche. Die Analysen ergaben:

I. 0·2301 *g* Substanz lieferten bei der Verbrennung 0·2367 *g* Wasser und 0·5443 *g* Kohlensäure.

II. 0·2239 *g* lieferten, nach Dumas verbrannt, 21·4 cm^3 feuchten Stickstoff bei 20° C. und 756 *mm* Barometerstand.

---

[1] M. Kohn, Monatshefte für Chemie, 1904, p. 141 und 142.

[2] Bei Anwendung eines Überschusses an Formaldehyd entstehen hoch siedende Produkte.

III. 0·2090 *g* lieferten, nach Dumas verbrannt, 20·4 cm^3 feuchten Stickstoff bei 18° C. und 745 *mm* Barometerstand.

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_7H_{15}NO$
	I	II	III	
C.....	64·51	—	—	65·02
H.....	11·43	—	—	11·73
N.....	—	10·88	11·04	10·87

Die Molekulargewichtsbestimmung nach Bleier-Kohn ergab:

0·0200 *g* bewirkten, im Toluoldampfe vergast, eine Druckerhöhung von 136 *mm* Paraffinöl (Konstante für Toluol = 910).

Daraus berechnetes Molekulargewicht:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_{15}NO$
m	133·7	129·19

Die Base zieht begierig Wasser und Kohlensäure an; beim Vermischen mit Wasser erfolgt Erwärmung. Aus 13 *g* Diacetonalkamin und der entsprechenden Menge Formaldehyd wurden 10 *g* vom Siedepunkte 149 bis 152° gewonnen.

Das Chlorhydrat bleibt nach dem Abdampfen der mit verdünnter Salzsäure neutralisierten wässerigen Lösung der Base als zähflüssiger Sirup zurück, der keinerlei Neigung zur Kristallisation zu besitzen scheint.

Die mit verdünnter Salzsäure neutralisierte wässerige Lösung der Base liefert, mit Goldchloridlösung versetzt, eine gelblichweiße Fällung, die sich beim Schütteln als gelbbraunes Öl absetzt. Die ölige Ausscheidung erstarrt nach einiger Zeit und gleichzeitig erfüllt sich die Flüssigkeit mit einer gelben kristallinischen Fällung. Das Doppelsalz wurde abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen und, nachdem es im Vakuum getrocknet war, analysiert.

I. 0·4005 *g* ließen nach dem Glühen 0·1681 *g* metallisches Gold zurück.
II. 0·4031 *g* ließen nach dem Glühen 0·1691 *g* metallisches Gold zurück.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_7H_{15}NO.HCl + AuCl_3$
	I	II	
Au.....	41·97	41·95	42·03

In heißem Wasser ist das Aurat bedeutend leichter löslich als in kaltem; die heiß gesättigte Lösung trübt sich beim Erkalten und beginnt das Doppelsalz zunächst ölig abzuscheiden. Es schmilzt zwischen 140 und 143°.

Eine mäßig konzentrierte salzsaure Lösung der Base gibt auf Zusatz von Platinchloridlösung keine Fällung. Erst beim Einengen im Vakuum über Schwefelsäure scheidet sich das Chloroplatinat allmählich ab. Es bildet farnkraut- und kammartig angeordnete Aggregate glänzender Nädelchen. Das abgesaugte und mit Wasser nachgewaschene Salz wurde für die Analyse verwendet.

I. 0·4230 *g* vakuumtrockenes Chloroplatinat hinterließen beim Glühen 0·1227 *g* metallisches Platin.
II. 0·3624 *g* vakuumtrockenes Chloroplatinat ließen 0·1050 *g* metallisches Platin nach dem Glühen zurück.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $2C_7H_{15}NO.HCl + PtCl_4$
	I	II	
Pt.....	29·00	28·97	29·16

Die Pikrinsäureverbindung wurde bereitet durch Erwärmen der wässerigen Lösung der Base mit in Wasser verteilter Pikrinsäure. Das Pikrat schied sich hiebei zum Teil als dickes, braunes Öl ab. Die heiß gesättigte wässerige Lösung trübte sich beim Erkalten zunächst und bald darauf schieden sich stäbchenförmige Kriställchen in großer Menge ab. Das Salz wurde durch

Absaugen von der Mutterlauge getrennt, mit Wasser, Alkohol und schließlich mit Äther nachgewaschen und vakuumtrocken analysiert.

0·1718 *g* Substanz lieferten, nach Dumas verbrannt, 24·6 *cm*³ feuchten Stickstoff bei 732 *mm* Barometerstand und 21·5° C.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_{15}NO.C_6H_3N_3O_7$
N.....	15·66	15·67

Der Schmelzpunkt dieses Salzes scheint von der Art des Erhitzens abhängig zu sein; so wurde beobachtet, daß manchmal schon bei 118° die Substanz geschmolzen war, während bei andern Schmelzpunktsbestimmungen erst bei 131° Verflüssigung eintrat, nachdem schon bei 124° ein Erweichen bemerkt worden war.

Nitrosoverbindung der Base $C_7H_{15}NO$.

5 *g* der Base wurden in ungefähr 40 *cm*³ Wasser gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure bis zur sauren Reaktion versetzt. Zu dieser Lösung wurde die doppelte der berechneten Menge Kaliumnitrit in Form einer konzentrierten wässerigen Lösung hinzugegeben. Die Flüssigkeit trübte sich fast augenblicklich und in kurzer Zeit hatte sich ein gelbes Öl über der wässerigen Lösung abgeschieden. Zur Vollendung der Reaktion wurde noch bis auf etwa 80° erwärmt. Nach dem Erkalten wurde das Öl abgehoben und die wässerige Lösung ausgeäthert. Die vereinigten ätherischen Auszüge wurden mit verdünnter Kalilauge durchgeschüttelt, dann mit Wasser gewaschen und schließlich mit geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet. Als der nach dem Verjagen des Äthers zurückgebliebene Rückstand im Vakuum destilliert wurde, ging alles von 129 bis 131° bei einem Drucke von 22 bis 24 *mm* als gelbe, nicht gerade sehr leicht bewegliche Flüssigkeit von schwachem, angenehm aromatischem Geruch über. Die Ausbeute betrug über 4 *g*. Die Analysen führten zu den folgenden Zahlen:

I. 0·2328 *g* Substanz lieferten bei der Verbrennung 0·1894 *g* Wasser und 0·4570 *g* Kohlensäure.

II. 0·2868 *g* lieferten, nach Dumas verbrannt, 44·7 cm^3 feuchten Stickstoff bei 19·5° C. und 745 *mm* Barometerstand.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_7H_{14}N_2O_2$
	I	II	
C.....	53·54	—	53·09
H.....	9·04	—	8·94
N.....	—	17·51	17·75

Die Molekulargewichtsbestimmungen nach Bleier-Kohn ergaben:

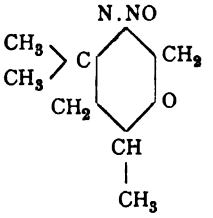
I. 0·0201 *g* Substanz bewirkten, im Anilindampfe vergast, eine Druckerhöhung von 131·5 *mm* Paraffinöl.

II. 0·0199 *g* Substanz bewirkten eine Druckerhöhung von 132·5 *mm* Paraffinöl (Konstante für Anilin = 1060).

Daraus berechnetes Molekulargewicht:

	Gefunden		Berechnet für $C_7H_{14}N_2O_2$
	I	II	
m.....	162	159·2	158·22

Diese Zahlen lassen keinen Zweifel obwalten, daß die Nitrosoverbindung



vorliegt.

Acetylierung der Base $C_7H_{15}NO$.

5 *g* der bei 149 bis 152° siedenden Base wurden mit 30 *g* frisch destillierten Essigsäureanhydrids zusammengebracht, wobei schwache Erwärmung erfolgte. Das Gemisch wurde

dann am Rückflußkühler bis auf die Siedetemperatur erwärmt. Nach wenigen Minuten hatte sich jetzt die Flüssigkeit rotbraun verfärbt. Nach zweistündigem Kochen wurde erkalten gelassen und mit verdünnter Kalilauge solange versetzt, bis die Hauptmenge des überschüssigen Essigsäureanhydrids zersetzt war; hierauf wurde Pottasche bis zur Sättigung eingetragen. Das abgeschiedene Öl wurde mit Äther aufgenommen, die ätherische Lösung über geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet und das nach dem Abdestillieren des Äthers zurückgebliebene Rohprodukt im Vakuum destilliert. Es ging schon bei der ersten Destillation unter einem Drucke von etwa 19 *mm* vollständig von 123 bis 125° über; bei nochmaliger Rektifikation destillierte fast alles bei 125° bei einem Drucke von 19 *mm*. Das Acetat ließ sich auch unter Atmosphärendruck unzersetzt destillieren; es zeigte hiebei den Siedepunkt 235 bis 237° (unkorr.). Die Analysen der bei gewöhnlichem Drucke destillierten Substanz ergaben:

I. 0·2641 *g* Substanz lieferten bei der Verbrennung 0·2386 *g* Wasser und 0·6144 *g* Kohlensäure.

II. 0·2175 *g* Substanz lieferten, nach Dumas verbrannt, 15·5 cm^3 feuchten Stickstoff bei 22° C. und 749 *mm* Barometerstand.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_7H_{14}NO(CH_3.CO)$
	I	II	
C.....	63·44	—	63·07
H.....	10·04	—	10·03
N.....	—	7·95	8·20

Die Molekulargewichtsbestimmung nach Bleier-Kohn ergab:

0·0284 *g* Substanz bewirkten, im Anilindampfe vergast, eine Druckerhöhung von 180·5 *mm* Paraffinöl (Konstante für Anilin = 1060).

Daraus berechnetes Molekulargewicht:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_{17}NO_2$
m	166·8	171·21

Aus diesen Zahlen geht hervor, daß ein Monoacetylderivat der Base $C_7H_{15}NO$ vorliegt. Dasselbe stellt eine farblose, ziemlich leicht bewegliche Flüssigkeit von schwachem Estergeruche dar, die mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar ist. Auch in verdünnten Säuren ist die Substanz, und zwar unter Erwärmung löslich. Ihre salzsaure Lösung liefert mit Goldchlorid eine lichtgelbe Fällung, die sich bald zu gelbbraunen Öltröpfchen vereinigt. Die ölige Ausscheidung erstarrt in kurzer Zeit kristallinisch. Das feste Produkt wurde abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen und für die Analyse im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

I. 0·3690 *g* vakuumtrockenes Doppelsalz hinterließen beim Glühen 0·1065 *g* metallisches Gold.
II. 0·3778 *g* vakuumtrockener Substanz ließen geglüht 0·1089 *g* metallisches Gold zurück.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_9H_{17}NO_2HCl + AuCl_3$
	I	II	
Au	28·86	28·82	38·57

Der Goldgehalt dieses Doppelsalzes weicht, wie aus diesen Zahlen ersichtlich, sehr erheblich von dem von der Theorie geforderten Wert ab; es liegt demnach hier jedenfalls eine anomal zusammengesetzte Verbindung vor.

Einwirkung von Jodmethyl auf die Base $C_7H_{15}NO$.

3 *g* der Base wurden mit 10 *g* Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung zusammengebracht. Das Gemisch wurde zunächst 2 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Um die Reaktion zu beenden, wurde dann noch ungefähr 2 Stunden am Rückflußkühler gekocht und hierauf

das unveränderte Jodmethyl und der überschüssige Methylalkohol abdestilliert. Hiebei blieb ein braunroter, beim Erkalten kristallinisch erstarrender Sirup zurück, der zunächst mit starker Kalilauge (50prozentig) verrührt wurde. Dieses Gemisch wurde mit Äther geschüttelt, um die in Freiheit gesetzten Basen aufzunehmen, die ätherische Lösung sodann abgegossen, das Jodmethylat auf Glaswolle abgesaugt und mit Äther nachgewaschen. Die abgegossene ätherische Lösung wurde mit überschüssigem Jodmethyl versetzt und bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion stehen gelassen. Der in der Flüssigkeit entstandene gelbbraune Niederschlag wurde abgesaugt, mit Äther nachgewaschen, dann mit 50prozentiger Kalilauge verrieben, neuerlich über Glaswolle abgesaugt, mit Äther nachgewaschen und mit dem ersten Anteile vereinigt. Die gesamte Menge dieses rohen Jodmethylates wurde in Wasser gelöst, die wässerige Lösung mit verdünnter Salzsäure neutralisiert und hierauf mit frisch gefälltem, überschüssigem Chlorsilber bis etwa auf die Siedetemperatur erwärmt. Die durch Filtration vom entstandenen Jodsilber und vom überschüssigen Chlorsilber befreite Lösung wurde auf dem Wasserbad eingedampft, der zurückgebliebene sirupöse Rückstand mit Methylalkohol ausgezogen und das ungelöst bleibende Chlorkalium abfiltriert. Nach dem Abdampfen des Methylalkohols blieb das Chlormethylat als Sirup zurück, der nach mehrtägigem Stehen über Schwefelsäure zu kristallisieren begann, aber erst nach Wochen vollständig erstarrt war. Die wässerige Lösung dieses Chlormethylates gibt mit Goldchloridlösung eine lichtgelbe, pulverige Fällung. In ziemlich viel heißem Wasser war dieselbe löslich und schoß beim Erkalten in wolligen, glänzenden Nädelchen an. Die Analyse ergab:

0·2882 *g* vakuumtrockene Substanz ließen beim Glühen 0·1142 *g* metallisches Gold zurück.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_{20}NOCl + AuCl_3$
Au.....	39·62	39·65

In kaltem Wasser ist das Doppelsalz sehr schwer löslich. Es schmilzt bei 241° unter starker Zersetzung, nachdem es vorher eine orangegelbe Farbe angenommen hat.

Beim Versetzen der wässerigen Lösung des Chlormethylates mit Platinchloridlösung entsteht eine allmählich sich vermehrende gelbrote, kristallinische Fällung. In heißem Wasser löst sich der Niederschlag und fällt beim Erkalten in körnigen Kriställchen aus.

0·3182 *g* vakuumtrockenes Chloroplatinat ließen beim Glühen 0·0857 *g* metallisches Platin zurück.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $2C_9H_{20}NOCl + PtCl_4$
Pt.....	26·93	26·90

Darstellung der Base $C_8H_{17}NO$ durch Einwirkung von Formaldehyd auf das Methyldiacetonalkamin.

Die Einwirkung des Formaldehyds auf das Methyldiacetonalkamin wurde in derselben Weise vorgenommen wie die Einwirkung des Formaldehyds auf das Diacetonalkamin. Die Rohbase ging bei der ersten Destillation vollständig von 164 bis 169° über. Nach neuerlichem, mehrstündigem Trocknen über metallischem Natrium wurde der Siedepunkt 166 bis 168° (unkorr.) beobachtet. Die Analysen ergaben:

I. 0·2092 *g* Substanz lieferten bei der Verbrennung 0·2241 *g* Wasser und 0·5102 *g* Kohlensäure.

II. 0·1422 *g* Substanz lieferten, nach Dumas verbrannt, 12·8 cm^3 feuchten Stickstoff bei 22° C. und 746 *mm* Barometerstand.

III. 0·2206 *g* Substanz lieferten, nach Dumas verbrannt, 18·9 cm^3 feuchten Stickstoff bei 23° C. und 749 *mm* Barometerstand.

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_8H_{17}NO$
	I	II	III	
C.....	66·51	—	—	67·03
H.....	11·90	—	—	11·99
N.....	—	10·00	9·51	9·81

Die Molekulargewichtsbestimmung nach Bleier-Kohn ergab:

0·0247 *g* Substanz bewirkten, im Toluoldampfe vergast, eine Druckerhöhung von 150·5 *mm* Paraffinöl (Konstante für Toluol = 910).

Daraus berechnetes Molekulargewicht:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_{17}NO$
m	149·35	143·21

Die Substanz riecht der aus Diacetonalkamin und Formaldehyd gewonnenen Verbindung ähnlich, jedoch weniger stark; mit Wasser mischt sie sich unter Erwärmung. Aus 13 *g* Methyldiacetonalkamin und der entsprechenden Menge Formaldehyd wurden 12 *g* der destillierten reinen Base gewonnen.

Ihr Chlorhydrat bleibt beim Eindampfen der mit verdünnter Salzsäure neutralisierten wässerigen Lösung als dicker, farbloser Sirup zurück, der bisher nicht in fester Form erhalten wurde.

Die mit Salzsäure angesäuerte, nicht allzu verdünnte wässerige Lösung der Base gibt mit Platinchloridlösung eine pulverige Fällung von lichtorangegelber Farbe. In heißem Wasser löst sich der Niederschlag und fällt beim Erkalten als sandiges, glänzendes Kristallpulver aus.

0·2913 *g* vakuumtrockenes Chloroplatinat ließen beim Glühen 0·0817 *g* metallisches Platin zurück.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $2C_8H_{17}NO.HCl+PtCl_4$
Pt	28·04	27·99

Bei Zusatz von Goldchloridlösung zu der mit Salzsäure angesäuerten wässerigen Lösung der Base erhält man einen gelben voluminösen Niederschlag. Derselbe löst sich in heißem Wasser ziemlich leicht, der ungelöst bleibende Rest schmilzt hiebei zu einem dunklen Öl; beim Erkalten der heiß gesättigten Lösung schießt das Doppelsalz in lebhaft glänzenden Blättchen an.

0·3033 *g* vakuumtrockenes Aurichlorat ließen beim Glühen 0·1230 *g* metallisches Gold zurück.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_{17}NO.HCl+AuCl_3$
Au	40·55	40·81

Dieses Aurichlorat erweicht bei etwa 80°, ein großer Teil schmilzt gegen 120°, die letzten Anteile erst bei 130° und darüber, bei 136° ist es völlig geschmolzen.

Die Pikrinsäureverbindung wurde durch Versetzen der wässerigen Lösung der Base mit einer heiß gesättigten wässerigen Pikrinsäurelösung als zähflüssiger, braungelber Sirup erhalten. In ziemlich viel heißem Wasser löste sich das Salz und fiel beim Erkalten in feinen Nädelchen aus.

0·1699 *g* vakuumtrockenes Pikrat lieferten, nach Dumas verbrannt, 23·1 cm^3 feuchten Stickstoff bei 24° C. und 741 *mm* Barometerstand.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_{17}NO.C_6H_3N_3O_7$
N.....	14·86	15·08

Es schmilzt zwischen 171 und 173°.

Addition von Jodmethyl an die Base $C_8H_{17}NO$.

3 *g* der Base wurden mit Jodmethyl im Überschusse versetzt. Sofort schied sich unter Erwärmung ein weißer Körper ab. Dann wurde mit Methylalkohol verdünnt und bis zum nächsten Tage stehen gelassen. Die Lösung zeigte nunmehr neutrale Reaktion.

Sie wurde zunächst mit Äther versetzt, um das noch in Lösung befindliche Jodmethylat auszufällen. Der Niederschlag wurde durch Absaugen von der gelben ätherischen Mutterlauge getrennt und auf dem Saugfilter mit Äther nachgewaschen, wobei die Substanz fast rein weiß wurde.

Die wässerige Lösung dieses Jodmethylates wurde mit überschüssigem Chlorsilber auf die Siedetemperatur erwärmt. Nachdem das gebildete Jodsilber und das überschüssige Chlorsilber abfiltriert worden war, wurde ein Teil der wässerigen Lösung des Chlormethylates mit Goldchloridlösung versetzt. Die entstandene pulverige Fällung wurde abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen und für die Analyse im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0·3617 *g* des Aurichlorates ließen beim Glühen 0·1438 *g* metallisches Gold zurück.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_{20}NOCl + AuCl_3$
Au.....	39·76	39·65

Durch Umkristallisieren aus ziemlich viel heißem, etwas Salzsäure enthaltendem Wasser wurde das Doppelsalz in dünnen, glänzenden Nädelchen erhalten.

0·3003 *g* des umkristallisierten vakuumtrockenen Aurichlorates ließen beim Glühen 0·1188 *g* metallisches Gold zurück.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_{20}NOCl + AuCl_3$
Au.....	39·56	39·65

Dieses Aurichlorat schmolz bei 240° unter starker Zersetzung.

Der andere Teil der wässerigen Lösung des Chlormethylates wurde mit Platinchloridlösung versetzt und hierauf bis zur Lösung des entstandenen kristallinischen Niederschlages erwärmt. Nach der Filtration fiel beim Erkalten das Doppelsalz in körnigen Kriställchen aus. Die Analysen ergaben:

I. 0·3989 *g* vakuumtrockenes Chloroplatinat ließen beim Glühen 0·1070 *g* metallisches Platin zurück.

II. 0·3767 *g* ließen beim Glühen 0·1013 *g* Platin zurück.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $2\,C_9H_{20}NOCl + PtCl_4$
	I	II	
Pt	26·82	26·89	26·90

Dieses Chloroplatinat zeigte auch beim Erhitzen im Kapillarröhrchen genau das gleiche Verhalten wie das Chloroplatinat, das aus dem bei der Methylierung der Base $C_7H_{15}NO$ entstehenden Jodmethylat bereitet worden war. In beiden Fällen begannen sich die Doppelsalze bei etwa 245° zu schwärzen und bei 255° schmolzen sie unter lebhaftem Aufschäumen und vollständiger Schwärzung (gleichzeitig an demselben Thermometer beobachtet).

Der Vergleich der Aurichlorate und der Chloroplatinate beweist somit die Identität des Jodmethyladditionsproduktes von $C_8H_{17}NO$ mit dem bei der Methylierung von $C_7H_{15}NO$ erhaltenen Jodmethylat.

Addition von Jodäthyl an die Base $C_8H_{17}NO$.

Die mit Äther verdünnte Base wurde mit überschüssigem Jodäthyl versetzt. Nach einigen Tagen beginnt die Abscheidung des Jodäthylates in Form eines weißen Niederschlages. Da aber die Einwirkung des Jodäthyls auf die Base bei gewöhnlicher Temperatur sehr langsam vor sich geht, wurde, bevor noch die gesamte Menge der Base sich umgesetzt hatte, das gebildete Jodäthylat abgesaugt. Die mit Äther gewaschene und nachher

getrocknete Substanz wurde in Wasser gelöst, mit Chlorsilber entjodet und das das Chloräthylat enthaltende Filtrat mit Goldchloridlösung versetzt. Der entstandene lichtgelbe, voluminöse, in kaltem Wasser fast unlösliche Niederschlag wurde aus ziemlich viel heißem, etwas Salzsäure enthaltendem Wasser umkristallisiert. Es wurde so ein in feinen Nädelchen kristallisierendes Doppelsalz erhalten.

0·3721 *g* vakuumtrockenes Aurichlorat ließen beim Glühen 0·1436 *g* metallisches Gold zurück.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{22}NOCl + AuCl_3$
Au	38·59	38·57

Es beginnt sich bei 175° unter Erweichen orangegelb zu färben und ist bei 204° zu einer braunroten Flüssigkeit geschmolzen.

In der Wärme verbindet sich die Base $C_8H_{17}NO$ viel rascher mit Jodäthyl. 3 *g* der Base wurden mit Jodäthyl im Überschuß in äthylalkoholischer Lösung 5 Stunden im Einschmelzrohr auf 110° erhitzt. Der Röhreninhalt hatte nach dem Erhitzen eine braunrote Farbe angenommen und zeigte keine alkalische Reaktion mehr. Bei Zugabe von Äther schied sich das Jodäthylat als rotbraune, sirupöse Masse ab. Dieselbe wurde durch Abgießen von der ätherischen Mutterlauge getrennt, mit Wasser aufgenommen und mit Chlorsilber entjodet. Die so erhaltene wässerige Lösung des Chloräthylates war durch freies Jod gelbbraun gefärbt. Beim Einengen auf dem Wasserbade verflüchtigte sich das gelöste Jod. Die nunmehr farblose, mit Wasser verdünnte Lösung wurde zur Darstellung des Chloroplatinates verwendet. Dasselbe wurde durch Zusatz von Platinchloridlösung als lichtorangegelber kristallinischer Niederschlag erhalten, der beim Umkristallisieren aus heißem Wasser als Kristallmehl ausfiel.

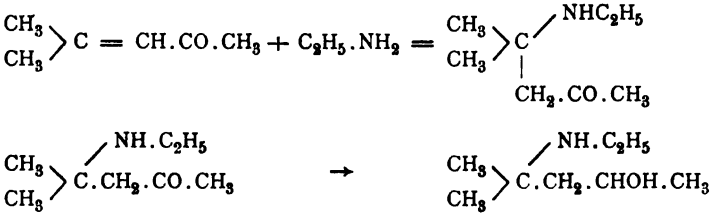
0·2146 *g* vakuumtrockenes Chloroplatinat ließen beim Glühen 0·0557 *g* metallisches Platin zurück.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $2C_{10}H_{23}NOCl + PtCl_4$
Pt.....	25·95	25·90

Darstellung des Äthyldiacetonalkamins.

Dieser Aminoalkohol wurde durch Reduktion des zugehörigen Aminoketons, des Äthyldiacetonamins, erhalten, das bei der Einwirkung von Äthylamin auf Mesityloxyd entsteht:



25 *g* Mesityloxyd wurden mit 40 *g* einer 33prozentigen Äthylaminlösung (d. i. etwas mehr als die berechnete Menge) bis zur vollständigen Klärung durchgeschüttelt. Die bei der Bildung der Ketonbase auftretende Erwärmung wurde durch zeitweises Kühlen gemäßigt. Zur Vollendung der Einwirkung wurde ungefähr eine halbe Stunde bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen und hierauf durch langsames Zusetzen von verdünnter Salzsäure zu der mit Eisstücken versetzten Flüssigkeit angesäuert. Es trat jetzt deutlicher Mesityloxydgeruch auf. Die Reduktion wurde in der Weise vorgenommen, daß in diese Lösung langsam und unter häufigem Umrühren die doppelte der berechneten Menge $4^1/_2$ prozentigen Natriumamalgams eingetragen und gleichzeitig durch fortwährenden Zusatz von verdünnter Salzsäure die Reduktionsflüssigkeit stets bei saurer Reaktion erhalten wurde. Nachdem das Amalgam aufgebraucht war, wurde auf dem Wasserbad eingeengt. Hiebei hatte sich ein braunes Harz abgeschieden, von dem abgegossen wurde. Durch starke Kalilauge wurde die Base freigemacht und durch Einleiten von auf etwa 190° überhitztem Wasserdampf übergetrieben. Als die alkalische Reaktion der übergehenden Anteile verschwunden

war, wurde das durch darin suspendierte Öltröpfchen getrübte Destillat mit Salzsäure neutralisiert und hierauf auf dem Wasserbad eingedampft. Es blieb hiebei ein rotbrauner Sirup zurück, der durch Versetzen mit konzentrierter Kalilauge zerlegt wurde. Die rohe Base wurde mit Äther ausgeschüttelt, die ätherische Lösung mit festem Kali getrocknet und durch Abdestillieren vom Äther befreit.

Der Rückstand ging, unter Atmosphärendruck destilliert, innerhalb weniger Grade um 190° über, im Destillierkölbchen blieb ein braunes Harz zurück. Nach mehrmaliger Fraktionierung wurde eine ammoniakalisch riechende farblose Flüssigkeit vom Siedepunkte 189 bis 191° (unkorr.) erhalten. Die Analysen ergaben:

I. 0·2197 *g* Substanz lieferten bei der Verbrennung 0·2536 *g* Wasser und 0·5331 *g* Kohlensäure.

II. 0·1783 *g* Substanz lieferten, nach Dumas verbrannt, 15·8 cm^3 feuchten Stickstoff bei 19° C. und 746 *mm* Barometerstand.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_8H_{19}NO$
	I	II	
C.....	66·18	—	66·11
H.....	12·84	—	13·22
N.....	—	9·99	9·67

Die Molekulargewichtsbestimmung nach Bleier-Kohn ergab:

0·0199 *g* Substanz bewirkten, im Toluoldampfe vergast, eine Druckerhöhung von 126·5 *mm* Paraffinöl (Konstante für Toluol = 910).

Daraus berechnetes Molekulargewicht:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_{19}NO$
m	143·1	145·23

Aus 25 *g* Mesityloxyd wurden 15 *g* Äthyldiacetonalkamin erhalten.

Das Chloroplatinat ist in Wasser nicht gerade sehr schwer löslich. Denn es fällt nur dann sofort aus, wenn man eine nicht allzu verdünnte wässerige Lösung der Base mit Salzsäure ansäuert und hierauf mit Platinchloridlösung versetzt. Die so erhaltene orangerote Fällung wurde abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen und vakuumtrocken analysiert.

0·3582 *g* Substanz ließen beim Glühen 0·0993 *g* metallisches Platin zurück.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $2C_8H_{19}NO.HCl+PtCl_4$
Pt	27·72	27·86

Das Salz läßt sich auch aus heißem, verdünntem Alkohol umkristallisieren. Die Analyse des umkristallisierten Salzes ergab:

0·3639 *g* vakuumtrockenes Chloroplatinat ließen beim Glühen 0·1007 *g* metallisches Platin zurück.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $2C_8H_{19}NO.HCl+PtCl_4$
Pt	27·67	27·86

Darstellung der Base $C_9H_{19}NO$ durch Einwirkung von Formaldehyd auf das Äthyldiacetonalkamin.

Auch hier wurde der Formaldehyd in der Weise auf den Aminoalkohol zur Einwirkung gebracht wie auf das Diacetonalkamin und auf das Methyldiacetonalkamin. Nur scheidet sich in diesem Falle die gebildete Base, da sie mit Wasser nicht in allen Verhältnissen mischbar ist wie ihre niederen Homologen $C_7H_{15}NO$ und $C_8H_{17}NO$, zum größten Teil als Öl über ihrer wässerigen Lösung ab. Nachdem das Reaktionsgemisch 2 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen worden war, wurden

die beiden Schichten voneinander getrennt, die wässerige mit konzentrierter Kalilauge versetzt und hierauf mehrmals mit Äther ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wurde mit festem Kali getrocknet. Nach dem Verjagen des Äthers ging alles von 176 bis 182° unter Atmosphärendruck über. Die nochmals über metallischem Natrium getrocknete Base destillierte der Hauptmenge nach von 176 bis 180° (unkorr.). Ihr Geruch ähnelt sehr der Base aus Formaldehyd und Methyldiacetonalkamin.

Ich lasse die Zahlen der Analysen folgen:

I. 0·2271 *g* Substanz lieferten bei der Verbrennung 0·2452 *g* Wasser und 0·5695 *g* Kohlensäure.

II. 0·1598 *g* lieferten, nach Dumas verbrannt, 13 cm^3 feuchten Stickstoff bei 23° C. und 733 *mm* Barometerstand.

III. 0·2476 *g* Substanz lieferten, nach Dumas verbrannt, 19·5 cm^3 feuchten Stickstoff bei 19° C. und 746 *mm* Barometerstand.

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_9H_{19}NO$
	I	II	III	
C	68·39	—	—	68·69
H	11·99	—	—	12·21
N	—	8·83	8·88	8·93

Die Molekulargewichtsbestimmung nach Bleier-Kohn ergab:

0·0213 *g* Substanz bewirkten, im Toluoldampfe vergast, eine Druckerhöhung von 122 *mm* Paraffinöl (Konstante für Toluol = 910).

Daraus berechnetes Molekulargewicht:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_{19}NO$
m	158·87	157·23

Aus 10 *g* Äthyldiacetonalkamin und der entsprechenden Menge Formaldehyds wurden 7·5 *g* vom Siedepunkte 176 bis 180° gewonnen.

Das Chlorhydrat der Base blieb beim Abdampfen der mit verdünnter Salzsäure neutralisierten wässerigen Lösung auf dem Wasserbad als farbloser, dicker Sirup zurück.

Das Golddoppelsalz ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich. Es fällt beim Versetzen einer mit verdünnter Salzsäure angesäuerten wässerigen Lösung der Base mit Goldchloridlösung als gelber Niederschlag aus. Durch Umkristallisieren aus heißem Wasser, in dem das Doppelsalz leicht löslich ist, erhält man es in prächtigen, langen Nadeln. Beim Erhitzen in der Kapillare färbt es sich zunächst etwas dunkler und schmilzt sodann von 180 bis 182°.

0·4030 *g* vakuumtrockene Substanz ließen beim Glühen 0·1597 *g* metallisches Gold zurück.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_{19}NOHCl + AuCl_3$
Au	39·62	39·65

Das Chloroplatinat fällt nur aus nicht zu verdünnten Lösungen sofort als kristallinischer Niederschlag aus. In heißem Wasser ist es leicht löslich und schießt bei langsamem Erkalten in glasglänzenden, säulenförmigen, beiderseits an den Enden zugespitzten Kristallen an.

0·3868 *g* vakuumtrockenes Chloroplatinat ließen beim Glühen 0·1034 *g* metallisches Platin zurück.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $2C_9H_{19}NO.HCl + PtCl_4$
Pt	26·73	26·90

Die Pikrinsäureverbindung wurde durch Zusammenbringen von heiß gesättigter, wässeriger Pikrinsäurelösung mit der Base in Form einer rotbraunen, harzigen Ausscheidung erhalten, die

nach einiger Zeit erstarrte. Die heiß gesättigte, wässerige Lösung schied beim Erkalten das Salz wiederum zunächst als Harz ab, das beim Reiben mit einem scharfkantigen Glasstabe fest wurde. Beim Einengen dieser Lösung im Vakuum über Schwefelsäure kristallisierte noch eine beträchtliche Menge des Salzes aus. Es wurde abgesaugt, mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und zeigte, im Vakuum getrocknet, den Schmelzpunkt 112 bis 115°.

0·1861 *g* Substanz lieferten, nach Dumas verbrannt, 24·2 cm^3 feuchten Stickstoff bei 23° C. und 752 *mm* Barometerstand.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_{19}NO.C_6H_3N_3O_7$
N	14·50	14·53

Addition von Jodmethyl an die Base $C_9H_{19}NO$.

3 *g* der Base wurden mit Jodmethyl im Überschusse versetzt und das Gemisch mit Methylalkohol verdünnt. Nach einigen Stunden begannen sich feine, büschelförmig angeordnete Nadeln abzuscheiden. Nach zwei Tagen war die Einwirkung des Jodmethyls beendet; denn die Flüssigkeit hatte jetzt neutrale Reaktion angenommen. Nach dem Abdestillieren des überschüssigen Jodmethyls und des Methylalkohols blieb das Jodmethylat zurück. Es wurde in Wasser gelöst und die wässerige Lösung durch Behandlung mit Chlorsilber in der bekannten Weise entjodet.

Aus der wässerigen Lösung des Chlormethylates wurde durch Goldchloridlösung das Aurat als gelblichweißer Niederschlag gefällt. Die Fällung wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0·2987 *g* dieses Aurichlorates ließen beim Glühen 0·1154 *g* metallisches Gold zurück.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{22}NOCl + AuCl_3$
Au	38·63	38·57

Durch Umkristallisieren aus viel heißem, salzsäurehaltigem Wasser wurde das Aurichlorat in feinen, wolligen Nädelchen erhalten.

0·4560 *g* der vakuumtrockenen Substanz ließen beim Glühen 0·1756 *g* metallisches Gold zurück.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{22}NOCl + AuCl_3$
Au	38·50	38·57

Beim Erhitzen in der Kapillare verhielt sich dieses Doppelsalz ebenso wie das aus dem Jodäthylat der Base $C_8H_{17}NO$ dargestellte Aurichlorat. Es färbte sich zunächst orangegelb und schmolz dann bei 204° zu einer braunroten Flüssigkeit.

Mit Platinchloridlösung lieferte die Lösung des Chlormethylates eine pulverige Fällung, die in heißem Wasser löslich war und beim Erkalten sich in Form eines kristallinischen Niederschlages abschied.

0·3000 *g* vakuumtrockenes Chloroplatinat ließen beim Glühen 0·0780 *g* metallisches Platin zurück.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $2C_{10}H_{22}NOCl + PtCl_4$
Pt.....	26·00	25·90

Die Identität dieses Chloroplatinates mit dem Chloroplatinat des Chloräthylates der Base $C_8H_{17}NO$ geht auch aus dem übereinstimmenden Verhalten beider Doppelsalze beim Erhitzen hervor. Beide Chloroplatinate schwärzten sich gegen 226°; das Chloroplatinat aus dem Jodmethylat der Base $C_9H_{19}NO$ schmolz bei 231° unter Aufschäumen, während das Platindoppelsalz aus dem Jodäthylat von $C_8H_{17}NO$ bei 230° sich unter Aufschäumen verflüssigte (gleichzeitig an demselben Thermometer beobachtet).

Einwirkung von Jodmethyl auf das β-Oxyisohexylamin.

Die Darstellung des Jodmethylates durch Einwirkung von Jodmethyl auf das Amin geschah in derselben Weise, wie dies beim Diacetonalkamin von mir seinerzeit[1] beschrieben wurde. Aus 12 *g* β-Oxyisohexylamin wurden 12·5 *g* des Jodmethylates gewonnen, das allerdings noch etwas kaliumhältig war. Von dem aus dem Diacetonalkamin bei der Einwirkung von Jodmethyl entstehenden Jodmethylat unterscheidet sich das hier erhaltene Jodmethylat durch seine geringere Zersetzlichkeit; indes wurde auch beim Jodmethylat aus dem β-Oxyisohexylamin auf die Überführung in eine analysenreine Form verzichtet. Durch Schütteln der wässerigen Lösung mit überschüssigem, frisch gefälltem Chlorsilber wurde nach der Filtration eine wässerige Lösung des Chlormethylates erhalten, die zur Darstellung des Aurichlorates und des Chloroplatinates verwendet wurde.

Mit Goldchloridlösung lieferte die Lösung des Chlormethylates einen gelben, pulverigen Niederschlag. Aus heißem Wasser schießt das Doppelsalz in fächerförmig angeordneten, glänzenden Nadeln an, die vakuumtrocken von 106 bis 108° schmelzen.

I. 0·3951 *g* Aurichlorat ließen beim Glühen 0·1558 *g* metallisches Gold zurück.
II. 0·2514 *g* ließen beim Glühen 0·0993 *g* metallisches Gold zurück.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_9H_{22}NOCl + AuCl_3$
	I	II	
Au	39·42	39·49	39·50

Bei Zusatz von Platinchloridlösung zur Lösung des Chlormethylates erfolgte keine Fällung. Beim Einengen im Vakuum über Schwefelsäure schieden sich körnige, glasglänzende Kristalle des mit Kaliumplatinchlorid verunreinigten Chloroplati-

[1] Monatshefte für Chemie, 1904, p. 142 bis 144.

nates ab. Der noch in Lösung befindliche Rest des Chloroplatinates konnte durch Zusatz von Alkohol ausgefällt werden. Das Chloroplatinat wurde abgesaugt und aus einem Gemenge von drei Volumteilen Alkohol und einem Volumteile verdünnter Salzsäure, in dem das Doppelsalz in der Hitze ziemlich leicht löslich ist, umkristallisiert. Es fiel beim Erkalten in blätterigen Kristallen aus, die für die Analyse bei 105° getrocknet wurden.

I. 0·4335 *g* ließen beim Glühen 0·1167 *g* metallisches Platin zurück.
II. 0·2734 *g* ließen beim Glühen 0·0738 *g* metallisches Platin zurück.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $2C_9H_{22}NOCl + PtCl_4$
	I	II	
Pt	26·92	26·99	26·75

Über Derivate des Diacetonalkamins

(III. Mitteilung)

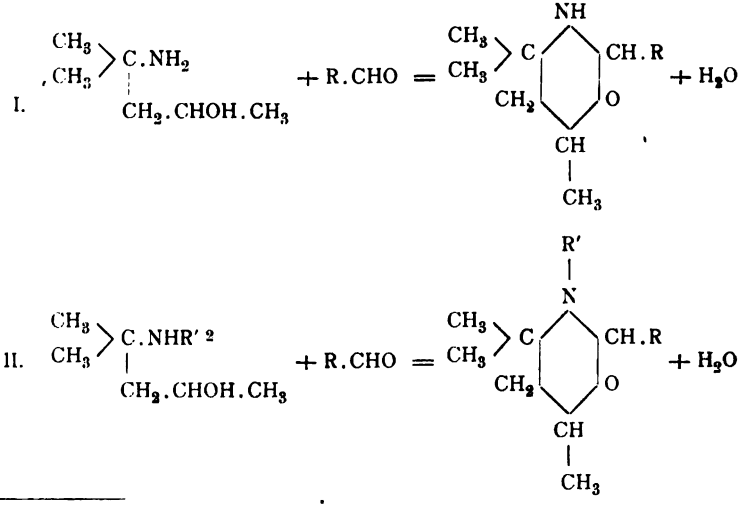
von

Moritz Kohn.

Aus dem chemischen Laboratorium des Hofrates Prof. Ad. Lieben an der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Juli 1904.)

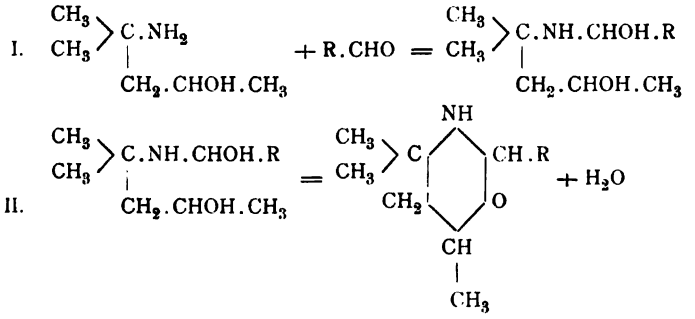
Bei der Einwirkung des Formaldehyds auf das Diacetonalkamin, das Methyldiacetonalkamin sowie auf das Äthyldiacetonalkamin entstehen, wie ich vor kurzem gezeigt habe,[1] Abkömmlinge des Tetrahydrometaoxazins. Anschließend an diese Beobachtung erschien es mir nicht unwahrscheinlich, daß auch andere Aldehyde in der gleichen Weise mit diesen Aminoalkoholen reagieren könnten:



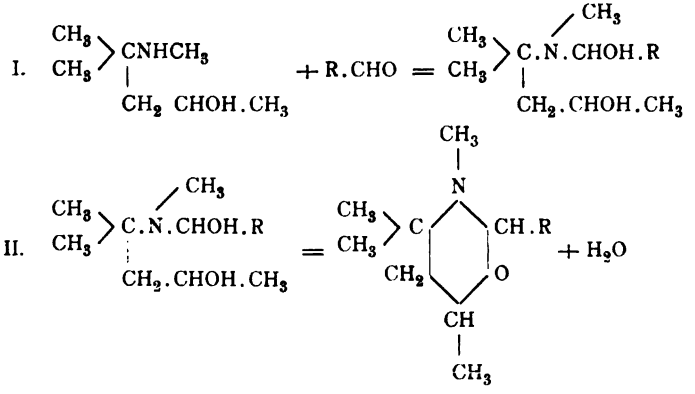
[1] Über Derivate des Diacetonalkamins (II. Mitteilung).

[2] R′ soll CH_3 oder C_2H_5 bezeichnen.

Versuche, die ich mit dem Diacetonalkamin und seinem Monomethylderivat einerseits, mit Isobutyraldehyd und Benzaldehyd andrerseits ausgeführt habe, haben meine Erwartung bestätigt. Es wurden hiebei vier einsäurige Basen erhalten, die wiederum vor allem ihrer verhältnismäßig niederen Siedepunkte wegen als Tetrahydrometaoxazinderivate aufzufassen sind. Die Basen aus Diacetonalkamin und Isobutyraldehyd sowie aus Diacetonalkamin und Benzaldehyd sind sekundär, wie durch die Darstellung der Nitrosoverbindungen nachgewiesen wurde. Die Basen aus Isobutyraldehyd und Methyldiacetonalkamin sowie aus Benzaldehyd und Methyldiacetonalkamin sind tertiär. Man kann annehmen, daß die Umsetzung der Aminoalkohole mit den Aldehyden in zwei Phasen verläuft, wie dies bereits für die Einwirkung des Formaldehyds in der zweiten Mitteilung ausführlich dargelegt worden ist. Für das Diacetonalkamin würde demgemäß das folgende Schema gelten:



Und für das Methyldiacetonalkamin:



Einwirkung von Isobutyraldehyd auf das Diacetonalkamin.

Äquimolekulare Mengen frisch destillierten Diacetonalkamins und acetonfreien Isobutyraldehyds (der Aldehyd in ganz geringem Überschusse) wurden in einer Stöpselflasche zusammengebracht. Nach wenigen Minuten erwärmte[1] sich das Gemisch ziemlich lebhaft und trübte sich durch ausgeschiedene Wassertröpfchen; es wurde bis zum nächsten Tage stehen gelassen. Durch Eintragen von geglühter Pottasche wurde der gebildeten Base die Hauptmenge des Wassers entzogen. Hierauf wurde mit Äther verdünnt, filtriert und die ätherische Lösung neuerlich mehrere Stunden über geglühter Pottasche getrocknet. Der nach dem Verjagen des Äthers erhaltene Rückstand wurde bei gewöhnlichem Druck destilliert. Hiebei ging fast alles von 169 bis 174° über. Nach mehrfacher Fraktionierung destillierte das Produkt von 171 bis 173° (unkorr.) bei 744 *mm* als wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit von aminartigem und gleichzeitig an Isobutyraldehyd erinnerndem Geruch.

Die Analysen ergaben:

I. 0·1621 *g* Substanz lieferten bei der Verbrennung 0·1746 *g* Wasser und 0·4147 *g* Kohlensäure.

II. 0·2598 *g* Substanz lieferten, nach Dumas verbrannt, 19·2 cm^3 feuchten Stickstoff bei 19° C. und 755 *mm* Barometerstand.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{10}H_{21}NO$
	I.	II.	
C	69·77	—	70·07
H	11·97	—	12·39
N	—	8·44	8·20

Die Molekulargewichtsbestimmung nach Bleier-Kohn ergab:

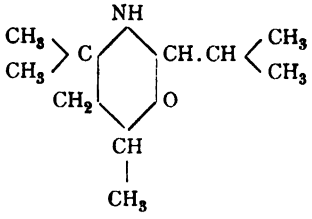
[1] Um Verluste an Aldehyd zu vermeiden, ist es zweckmäßig, zu kühlen.

0·0260 *g* Substanz bewirkten, im Toluoldampfe vergast, eine Druckerhöhung von 138 *mm* Paraffinöl (Konstante für Toluol = 910).

Daraus berechnetes Molekulargewicht:

		Berechnet für $C_{10}H_{21}NO$
m.....	171·4	171·25

Diese Zahlen entscheiden für die Formel $C_{10}H_{21}NO$; im Sinne der eingangs gegebenen Darlegung ist dieser Base die Konstitution:



zuzuschreiben. Die Formel $C_{10}H_{21}NO$ ist auch bestätigt durch die Analyse des Aurichlorates der Base.

Zum Zwecke der Darstellung dieses Doppelsalzes wurde die Base zunächst in Wasser suspendiert, mit verdünnter Salzsäure bis zur sauren Reaktion versetzt und sodann tropfenweise Goldchloridlösung hinzugefügt. Hiebei entstand ein lichtgelber Niederschlag, der sich beim Umschütteln wieder löste. Bei weiterem Zusatze der Goldchloridlösung erfüllte sich die Flüssigkeit mit einer reichlichen Menge intensiv gelb gefärbter Nädelchen. Das Doppelsalz wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und für die Analyse im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

I. 0·3314 *g* Substanz lieferten bei der Verbrennung 0·1253 *g* Wasser und 0·2809 *g* Kohlensäure.

II. 0·3836 *g* Substanz ließen beim Glühen 0·1478 *g* metallisches Gold zurück.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{10}H_{21}NO.HCl+AuCl_3$
	I.	II.	
C	23·11	—	23·47
H	4·20	—	4·34
Au	—	38·53	38·57

Durch Umkristallisieren aus heißem Wasser erhält man das Doppelsalz in moosartigen Nädelchen.

0·1680 *g* des umkristallisierten Aurates ließen beim Glühen 0·0652 *g* metallisches Gold zurück.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{21}NO.HCl+AuCl_3$
Au	38·81	38·57

Es schmilzt bei etwa 144° unscharf und unter Zersetzung. Versetzt man die Lösung der Base in verdünnter Salzsäure mit Platinchloridlösung, so erhält man keine Fällung. Erst beim starken Einengen im Vakuum über Schwefelsäure kristallisiert das Chloroplatinat aus. Es wurde, nachdem es von der Mutterlauge getrennt und mit Wasser nachgewaschen worden war, für die Analyse im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0·2839 *g* Chloroplatinat ließen beim Glühen 0·0735 *g* metallisches Platin zurück.

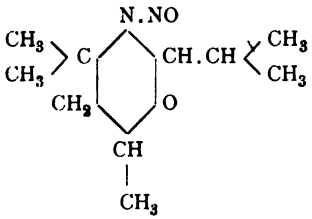
In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $2\,C_{10}H_{21}NO.HCl+PtCl_4$
Pt	25·89	25·90

Nitrosoverbindung der Base aus Isobutyraldehyd und Diacetonalkamin.

Die Base wurde in etwa der zehnfachen Gewichtsmenge Wasser suspendiert und solange mit verdünnter Schwefelsäure

versetzt, bis die Flüssigkeit deutlich saure Reaktion angenommen hatte. In diese Lösung wurde eine konzentrierte wässerige Lösung der doppelten der berechneten Menge Kaliumnitrit einfließen gelassen. In wenigen Augenblicken trübte sich das Gemisch und bald hatten sich auch Tröpfchen eines gelben, angenehm gewürzartig riechenden Öles an der Oberfläche angesammelt. Um die Reaktion zu vollenden, wurde bis auf etwa 60° erwärmt. Nach dem Erkalten wurde ausgeäthert und die ätherische Lösung über geglühter Pottasche getrocknet. Das nach dem Verjagen des Äthers zurückbleibende gelbe Öl wurde ins Vakuum über Schwefelsäure gestellt. Nach dem Ergebnisse der Stickstoffbestimmung liegt der Nitrosokörper



vor.

0·1639 *g* Substanz lieferten, nach Dumas verbrannt, 20·7 cm^3 feuchten Stickstoff bei 23° C. und 747 *mm* Barometerstand.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{30}N_2O_2$
N.....	13·99	14·02

Beim Aufbewahren scheint sich die Substanz zu zersetzen; denn das gelbe Öl erfüllt sich allmählich mit einer weißlichen, flockigen Ausscheidung. Auch bei der Destillation im Vakuum sowie bei der Wasserdampfdestillation zersetzt sich die Nitrosoverbindung allem Anscheine nach teilweise. Doch kann diese Angabe nur mit Vorbehalt gemacht werden, bevor die diesbezüglichen Versuche nicht mit größeren Substanzmengen wiederholt worden sind.

Einwirkung von Isobutyraldehyd auf das Methyldiacetonalkamin.

Äquimolekulare Mengen frisch destillierten Methyldiacetonalkamins und acetonfreien Isobutyraldehyds (der Aldehyd in ganz geringem Überschusse) wurden zusammengebracht; die beiden Flüssigkeiten mischten sich unter Erwärmung. Nachdem das Gemisch mehrere Tage sich selbst überlassen worden war, wurde durch Eintragen von geglühter Pottasche der größte Teil des entstandenen Wassers entfernt. Sodann wurde Äther hinzugefügt, filtriert und die ätherische Lösung mit geglühter Pottasche getrocknet. Die nach dem Verjagen des Äthers zurückgebliebene Rohbase ging bei der Destillation vollständig von 190 bis 194° (unkorr.) unter einem Drucke von 750 *mm* über. Ihr Geruch erinnert an ihr niederes Homologes aus Isobutyraldehyd und Diacetonalkamin.

Die Analysen ergaben:

I. 0·2054 *g* Substanz lieferten bei der Verbrennung 0·2286 *g* Wasser und 0·5369 *g* Kohlensäure.

II. 0·2745 *g* Substanz lieferten, nach Dumas verbrannt, 18·2 cm^3 feuchten Stickstoff bei 23° C. und 748 *mm* Barometerstand.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{11}H_{23}NO$
	I.	II.	
C	71·29	—	71·25
H	12·36	—	12·54
N	—	7·35	7·58

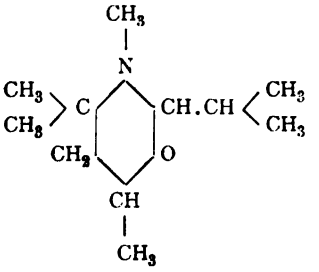
Die Molekulargewichtsbestimmung nach Bleier-Kohn ergab:

0·0233 *g* Substanz bewirkten, im Toluoldampfe vergast, eine Druckerhöhung von 113 *mm* Paraffinöl (Konstante für Toluol = 910).

Daraus berechnetes Molekulargewicht:

		Berechnet für $C_{11}H_{23}NO$
m.....	187·8	185·27

Diese Zahlen stimmen sehr befriedigend mit den für die Formel $C_{11}H_{23}NO$ berechneten überein. Auf Grund ihrer Bildungsweise ist dieser Base die Struktur:



zuzuschreiben.

Das Aurat erhält man, wenn man zu der in stark verdünnter Salzsäure gelösten Base Goldchloridlösung hinzugibt, als lichtgelbe Fällung, die sich bald in kompakte Klumpen und feine Nadeln verwandelt. Die heiß gesättigte, wässerige Lösung des Doppelsalzes trübt sich zunächst beim Erkalten und sodann schießen lange, dünne Nadeln an.

0·1860 *g* des umkristallisierten, vakuumtrockenen Aurates ließen beim Glühen 0·0699 *g* metallisches Gold zurück.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{11}H_{23}NO.HCl+AuCl_3$
Au.....	37·58	37·54

Es schmilzt bei ungefähr 140° unter Zersetzung.

Das Chloroplatinat der Base kristallisiert beim Einengen ihrer mit Platinchlorid versetzten salzsauren Lösung im Vakuum über Schwefelsäure in glasglänzenden, blätterigen und plattenförmigen, zu drusigen Aggregaten vereinigten Gebilden. Es wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und für die Analyse im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0·5643 *g* vakuumtrockenes Chloroplatinat ließen beim Glühen 0·1409 *g* metallisches Platin zurück.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $2C_{11}H_{23}NO.HCl+PtCl_4$
Pt.....	24·97	24·97

Addition von Jodmethyl an die Base aus Isobutyraldehyd und Methyldiacetonalkamin.

Die mit überschüssigem Jodmethyl versetzte ätherische Lösung der Base setzt nach einiger Zeit das Jodmethylat als weißen, sich langsam vermehrenden Niederschlag ab. Nach mehreren Tagen wurde derselbe abgesaugt, durch Waschen mit Äther von der unveränderten Base und dem überschüssigen Jodmethyl befreit, hierauf in Wasser gelöst und die wässerige Lösung mit Chlorsilber entjodet. Das das Chlormethylat enthaltende Filtrat lieferte bei Zusatz von Goldchloridlösung eine hellgelbe, flockige Fällung, die beim Aufkochen sich löste. Nach der Filtration fielen beim Erkalten schimmernde Kriställchen des Aurichlorates aus. Die Analysen des im Vakuum über Schwefelsäure getrockneten Doppelsalzes ergaben:

I. 0·1398 *g* Substanz ließen beim Glühen 0·0511 *g* metallisches Gold zurück.
II. 0·1954 *g* Substanz ließen beim Glühen 0·0720 *g* metallisches Gold zurück.
III. 0·2785 *g* ließen 0·1019 *g* metallisches Gold zurück.

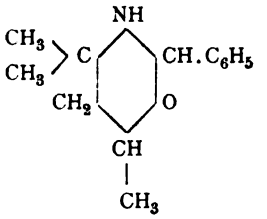
In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_{11}H_{23}NO.CH_3Cl+AuCl_3$
	I.	II.	III.	
Au.....	36·55	36·85	36·55	36·56

Der Schmelzpunkt liegt zwischen 123 bis 126°.

Einwirkung von Benzaldehyd auf das Diacetonalkamin.

Um durch Kondensation von Benzaldehyd mit dem Diacetonalkamin die Base



darzustellen, wurde das Gemenge der beiden Komponenten im Einschmelzrohre etwa vier Stunden auf ungefähr 140° erhitzt. Der dunkelgelbe, durch darin verteilte Wassertröpfchen getrübte, dickliche Röhreninhalt wurde mit Äther verdünnt und die ätherische Lösung mit geglühter Pottasche getrocknet. Nach dem Verjagen des Äthers ging die Base innerhalb weniger Grade um 270° über. Dabei war jedoch geringe Zersetzung eingetreten und im Destillierkolben blieb ein hochsiedender, harziger Rückstand. Das gelbe Destillat wurde nunmehr im Vakuum fraktioniert. Nach einem geringen Vorlauf ging alles bei 131° unter einem Drucke von 10 *mm* als farbloses, dickliches Öl über.

0·1970 *g* Substanz lieferten, nach Dumas verbrannt, 11·5 cm^3 feuchten Stickstoff bei 20° C. und 747 *mm* Barometerstand.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{18}H_{19}NO$
N	6·56	6·84

Die Molekulargewichtsbestimmung nach Bleier-Kohn ergab:

0·0237 *g* Substanz bewirkten, im Anilindampfe vergast, eine Druckerhöhung von 124 *mm* Paraffinöl. (Konstante für Anilin = 1060.)

Daraus berechnetes Molekulargewicht:

		Berechnet für $C_{18}H_{19}NO$
m	202·5	205·23

Setzt man zu der in verdünnter Salzsäure gelösten Base Goldchloridlösung, so erhält man eine gelbliche Fällung, die sich beim Schütteln als gelbbraunes Öl absetzt, das allmählich kristallinisch erstarrt; gleichzeitig entsteht in der darüber stehenden Lösung ein gelber, flockiger Niederschlag.

I. 0·2671 *g* des vakuumtrockenen Aurichlorates ließen beim Glühen 0·0714 *g* metallisches Gold zurück.
II. 0·1611 *g* ließen beim Glühen 0·0428 *g* metallisches Gold zurück.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{13}H_{19}NO.HCl+AuCl_3$
	I.	II.	
Au	26·73	26·56	36·16

Der Goldgehalt dieses Doppelsalzes weicht demnach sehr bedeutend von der für das normale Aurat berechneten Zahl ab. Wurde hingegen zu überschüssiger Goldchloridlösung die Lösung der Base in verdünnter Salzsäure zugesetzt, so wurde ebenfalls zuerst eine gelblichweiße, sich allmählich zu einem Öl vereinigende Fällung erhalten. Nachdem das Öl erstarrt war, wurde der gelbe Kuchen abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen und für die Analyse im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0·2844 *g* Substanz ließen beim Glühen 0·0963 *g* metallisches Gold zurück.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{13}H_{19}NO.HCl+AuCl_3$
Au	33·86	36·16

Auch der Goldgehalt des in dieser Weise dargestellten Aurichlorates stimmt nicht genau mit dem für das normale Salz berechneten Wert überein. Die heiß gesättigte Lösung dieses unter Anwendung von überschüssiger Goldchloridlösung gefällten Aurates trübt sich beim Erkalten und scheidet schließlich

Öltröpfchen ab, die nach einiger Zeit erstarren. Die Goldbestimmung dieses umkristallisierten Doppelsalzes ergab:

0·1553 *g* vakuumtrockene Substanz ließen beim Glühen 0·0420 *g* metallisches Gold zurück.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{13}H_{19}NO.HCl+AuCl_3$
Au	27·04	36·16

Das normal zusammengesetzte Golddoppelsalz der Base $C_{13}H_{19}NO$ konnte somit nicht erhalten werden. Das Chloroplatinat der Base kristallisiert aus, wenn man ihre mit Platinchlorid versetzte salzsaure Lösung vorsichtig im Vakuum eindunsten läßt. Es bildet derbe, häufig übereinander geschichtete Tafeln von lebhaftem Glasglanze. Beim Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure zerfällt das Salz zu einem ockerfarbigen Pulver.

I. 0·2849 *g* vakuumtrockenes Chloroplatinat ließen beim Glühen 0·0675 *g* metallisches Platin zurück.
II. 0·3260 *g* ließen beim Glühen 0·0773 *g* metallisches Platin zurück.

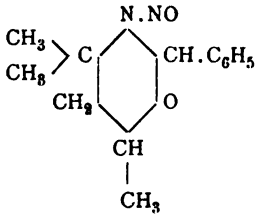
In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $2.C_{13}H_{19}NO.HCl+PtCl_4$
	I.	II.	
Pt	23·69	23·71	23·75

Nitrosoverbindung der Base aus Benzaldehyd und Diacetonalkamin.

Ein Teil der durch Destillation im Vakuum gereinigten Base wurde in Wasser verteilt und mit verdünnter Schwefelsäure bis zur sauren Reaktion versetzt. Hierauf wurde die doppelte der berechneten Menge Kaliumnitrit, gelöst in der gleichen Gewichtsmenge Wasser, zugefügt.

Der Nitrosokörper



scheidet sich dabei kristallinisch ab. Nachdem das Gemisch etwa eine Stunde stehen gelassen worden war, wurde das Rohprodukt abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen und sodann in Äther gelöst.

Die ätherische Lösung wurde zunächst mit sehr verdünnter Kalilauge, nachher mit Wasser gewaschen. Beim Verjagen des Äthers schießt die Nitrosoverbindung in weißen, lamellenartigen Kristallen an; beim langsamen Abdunsten des Äthers erhält man auch gut ausgebildete rechteckige Tafeln und würfelähnliche Gebilde. Die Substanz schmilzt zwischen 108 und 111° und besitzt einen schwachen, aromatischen Geruch.

Die Analysen ergaben:

I. 0·2150 *g* vakuumtrockene Substanz lieferten bei der Verbrennung 0·1435 *g* Wasser und 0·5223 *g* Kohlensäure.

II. 0·2186 *g* Substanz lieferten, nach Dumas verbrannt, 23·2 cm^3 feuchten Stickstoff bei 22° C. und 749 *mm* Barometerstand.

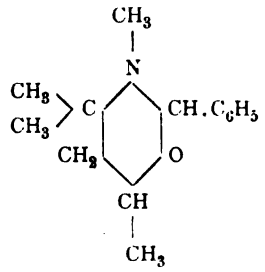
III. 0·1473 *g* Substanz lieferten 15·8 cm^3 feuchten Stickstoff bei 24° C. und 746 *mm* Barometerstand.

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_{18}H_{18}N_2O_2$
	I.	II.	III.	
C	66·25	—	—	66·59
H	7·41	—	—	7·76
N	—	11·85	11·80	11·98

Einwirkung von Benzaldehyd auf das Methyldiacetonalkamin.

Die Vereinigung des Benzaldehyds mit dem Methyldiacetonalkamin zur Base



vollzieht sich schwieriger als die Einwirkung des Benzaldehyds auf das Diacetonalkamin.

Äquimolekulare Mengen frisch destillierten Methyldiacetonalkamins und frisch destillierten Benzaldehyds wurden im Einschmelzrohre vier Stunden auf 130° und hierauf etwa drei Stunden auf 160° erhitzt. Der Röhreninhalt hatte eine gelbbraune Farbe angenommen und war durch Wassertröpfchen getrübt. Er wurde mit Äther aufgenommen, die ätherische Lösung mit geglühter Pottasche getrocknet, filtriert und durch Abdestillieren vom Äther befreit. Bei der Destillation des Rückstandes unter Atmosphärendruck ging zuerst ein Gemenge von unverändertem Benzaldehyd und unverändertem Methyldiacetonalkamin über, hierauf von 267 bis 271° (unkorr.) ein schwach gelb gefärbtes, nicht besonders leicht bewegliches Öl von eigentümlichem Geruche. Nach mehrfacher Fraktionierung zeigte es den Siedepunkt 267 bis 270° (unkorr.) bei 747 *mm*.

0·2068 *g* Substanz lieferten, nach Dumas verbrannt, 12·1 cm^3 feuchten Stickstoff bei 23° C. und 750 *mm* Barometerstand.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{21}NO$
N	6·50	6·40

Die Molekulargewichtsbestimmung nach Bleier-Kohn ergab:

0·0284 *g* Substanz bewirkten, im Anilindampfe vergast, eine Druckerhöhung von 134 *mm* Paraffinöl. (Konstante für Anilin = 1060.)

Daraus berechnetes Molekulargewicht:

		Berechnet für $C_{14}H_{21}NO$
m	224·6	219·25

Die salzsaure Lösung der Base gibt mit Goldchloridlösung eine anfangs ölige, bald erstarrende Fällung. Durch Umkristallisieren aus heißem Wasser erhält man das Aurichlorat in dünnen Nädelchen, die sich zu bäumchenförmigen Gebilden vereinigen; es schmilzt unter Zersetzung von 164 bis 167°.

0·2490 *g* vakuumtrockenes Aurat ließen beim Glühen 0·0878 *g* metallisches Gold zurück.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{21}NO.HCl+AuCl_3$
Au	35·26	35·26

Bei Zusatz von Platinchloridlösung zu der Lösung der Base in verdünnter Salzsäure wurde keine Fällung erhalten. Erst nach einiger Zeit, rascher beim Konzentrieren im Vakuum über Schwefelsäure, schießen glänzende, anscheinend säulenförmige Kristalle des Chloroplatinates an.

0·2904 *g* Substanz ließen beim Glühen 0·0664 *g* metallisches Platin zurück.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $2C_{14}H_{21}NO.HCl+PtCl_4$
Pt.....	22·86	22·97

Über eine kondensierende Wirkung des Magnesiumäthyljodides

von

Adolf Franke und **Moritz Kohn.**

Aus dem chemischen Laboratorium des Hofrates Prof. Ad. Lieben an der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Juli 1904.)

Nach den zahlreichen Beobachtungen, welche bei der Einwirkung magnesiumorganischer Verbindungen auf Aldehyde und Ketone gemacht wurden, insbesondere aber im Hinblick auf die Angaben von A. Kling,[1] welcher bei der Einwirkung von Magnesiumäthyljodid auf das Acetol ein Glykol erhielt, schien es uns nicht unwahrscheinlich, daß auch β-Oxyaldehyde bei der Einwirkung magnesiumorganischer Verbindungen β-Glykole liefern könnten.

Wir wählten zu unseren Versuchen eines der am leichtesten zugänglichen Aldole, das Formisobutyraldol, um so mehr, als wir erwarteten, von demselben ausgehend die Reihe der Fossekschen Glykole zu erhalten. So sollte z. B. aus Formisobutyraldol und Magnesiumäthyljodid das Pentan-2, 2-dimethyl-1, 3-diol entstehen:

$$(CH_3)_2 . C \begin{matrix} CH_2OH \\ CHO \end{matrix} \rightarrow (CH_3)_2 . C \begin{matrix} CH_2OH \text{ [2]} \\ CHOH . C_2H_5 \end{matrix}.$$

Aus Formisobutyraldol und Magnesiumisopropyljodid das Pentan-2, 2, 4-Trimethyl-1, 3-diol (Oktoglykol):

[1] Compt. rend. *137*; 756 bis 758.

[2] Kohn Moritz (Monatshefte für Chemie, 1901) hat allerdings dieses Glykol aus Isobutyraldehyd und Propionaldehyd bei der Einwirkung des alkoholischen Kalis auf das Aldehydgemenge nicht erhalten.

$$(CH_3)_2.C\begin{cases}CH_2OH\\CHO\end{cases} \rightarrow (CH_3)_2.C\begin{cases}CH_2OH\ ^1)\\CHOHCH\end{cases}\begin{cases}CH_3\\CH_3\end{cases}$$

Wie aber die nachher zu beschreibenden Versuche ergeben haben, verläuft die Reaktion nicht oder vielleicht nur zum geringen Teil in diesem Sinne, es wirkt vielmehr das Magnesiumäthyljodid kondensierend auf das Aldol ein, und zwar so, daß sich durch Vereinigung von zwei Molekülen ein Ester, der Oxypivalinsäureester des Propan-2, 2-dimethyl-1, 3-diols, bildet:

$$(CH_3)_2.\underset{\cdot}{C}.CHO + CHO.\underset{\cdot}{C}.(CH_3)_2 =$$
$$\quad CH_2OH \qquad\quad CH_2OH$$
$$(CH_3)_2.\underset{\cdot}{C}.CH_2.O.CO.\underset{\cdot}{C}(CH_3)_2 \quad (C_{10}H_{20}O_4)$$
$$\quad CH_2OH \qquad\quad CH_2OH$$

Die Konstitution dieses Körpers wurde durch die Verseifung mit verdünnter Kalilauge erkannt, wobei er glatt in das Propan-2, 2-dimethyl-1, 3-diol und in die Oxypivalinsäure zerfällt:

$$(CH_3)_2.\underset{\cdot}{C}.CH_2\,|\,O.CO.\underset{\cdot}{C}(CH_3)_2 + KOH =$$
$$\quad CH_2OH \qquad\quad CH_2OH$$
$$(CH_3)_2\underset{\cdot}{C}.CH_2OH + COOK.\underset{\cdot}{C}(CH_3)_2$$
$$\quad CH_2OH \qquad\qquad CH_2OH$$

Experimentelles.

Einwirkung von Magnesiumjodäthyl auf das Formisobutyraldol.

51 *g* Formisobutyraldol[2] (ein Molekül), erhalten durch Kondensation von Isobutyraldehyd und Formaldehyd, wurden

---

[1] Fossek, Monatshefte für Chemie, 1883, 663; Franke, Monatshefte für Chemie, 1896, 85.

[2] Da es uns nicht ausgeschlossen schien, daß das Rohaldol, wie es nach Wessely's Angabe (Monatshefte für Chemie 1900) erhalten wurde, höhere Kondensationsprodukte enthalten könne, haben wir nicht versäumt, uns durch eine Vakuumdestillation von der Reinheit des Ausgangsmaterials zu überzeugen.

zu einer ätherischen Lösung von Magnesiumjodäthyl (ein Molekül), bereitet aus 12 *g* blankem Magnesiumband und 78 *g* Jodäthyl, in kleinen Portionen durch den Rückflußkühler zugesetzt. Anfangs trat stürmische Reaktion ein, späterhin mäßigte sich dieselbe. Nach ungefähr einstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade hatten sich zwei Schichten gebildet, ein dickflüssiges, schwach gelbes Öl und darüber eine leicht bewegliche, ätherische Schichte. Das ganze Reaktionsprodukt wurde in gekühlte, verdünnte Schwefelsäure gegossen und ausgeäthert. Der ätherische Auszug wurde mit geglühter Pottasche getrocknet und nach Entfernen des Äthers im Vakuum destilliert. Bei einem Drucke von 10 *mm* ging ein Teil um 110°, die Hauptmenge fast konstant bei 160° über; im Kolben blieb nur sehr wenig zurück.

Das Hauptprodukt (ungefähr 30 *g*) erstarrte allmählich in der Vorlage zu kugeligen, strahligen (wawellitähnlichen) Kristallaggregaten. Dieselben wurden auf der Tonplatte vom anhaftenden Öl befreit und durch Umkristallisieren aus Petroläther in schön ausgebildeten, sternförmig gruppierten, farblosen Kristallen erhalten, die allem Anschein nach rein waren.

Das nach Bleier-Kohn bestimmte Molekulargewicht (gefunden I. 212, II. 212·9) und die bei der Verbrennung erhaltenen Zahlen (H = 8·95%, 9·03%; C = 57·48%, 57·79%) legten den Gedanken nahe, daß ein noch vielleicht durch Trioxymethylen verunreinigtes, dimolekulares Aldol vorliege (Molekulargewicht = 204; C = 58·82%, H = 9·80% berechnet für $C_{10}H_{20}O_4$). Die Vermutung war richtig, denn nach andauerndem Kochen am Rückflußkühler, wobei Dämpfe von Formaldehyd entwichen, und nachheriger Destillation unter vermindertem Drucke wurde der Körper rein erhalten.

Bei der Analyse gaben:

0·2403 *g* Substanz 0·2093 *g* Wasser und 0·5150 *g* Kohlensäure, i. e. 0·02325 *g* H und 0·1404 *g* C.

In 100 Teilen:	Gefunden	Berechnet für $(C_5H_{10}O_2)_2$
H	9·68	9·80
C	58·45	58·82

Bei der Molekulargewichtsbestimmung nach Bleier-Kohn gaben 0·0155 *g* Substanz, bei einem Anfangsdruck von ungefähr 12 *mm* im Naphthalindampf vergast, eine Druckerhöhung von 86·5 *mm* Paraffinöl (Konstante für Naphthalin 1147).

Daraus berechnetes Molekulargewicht .....205·5.
Berechnet auf $C_{10}H_{20}O_4$ .....204.

Der Körper ist demnach ein dimolekulares Aldol; er schmilzt bei 51° und siedet bei 156° (10 *mm*). In kleinen Mengen läßt er sich auch unter gewöhnlichem Druck destillieren, wobei er bei 260° (unkorr.) übergeht. Er ist in Wasser, Alkohol und Äther löslich. Aus Petroläther läßt sich die Substanz umkristallisieren, kann aber dadurch, wie unsere Versuche zeigen, nicht von hartnäckig anhaftendem Trioxymethylen befreit werden. Im reinen Zustand ist sie fast geruchlos.

Verseifung des Körpers $C_{10}H_{20}O_4$ mit Kalilauge.

Ungefähr 1 *g* (0·98 *g*) Substanz wurden mit 30 cm^3 $^1/_5$ n. Kalilauge längere Zeit ($^1/_2$ Stunde) am Wasserbade erwärmt und nach dem Auskühlen mit Schwefelsäure zurücktitriert, wozu 5 cm^3 $^1/_5$ n. Säure nötig waren. Es waren demnach bei der Reaktion 25 cm^3 der Lauge verbraucht worden, was sehr annähernd der berechneten Menge entspricht (0·98 *g* Substanz verbrauchen nach der Gleichung $C_{10}H_{20}O_4 + KOH = C_5H_{12}O_2 + C_5H_9O_3K$ 24 cm^3 $^1/_5$ n. Lauge), dann wurde überschüssige Kalilauge zugefügt (10 cm^3 ^{2}/n.) und mit Äther im Schacherlapparate extrahiert. Der ätherische Auszug hinterließ das Glykol $C_5H_{12}O_2$. Dasselbe wurde aus Benzol umkristallisiert und so in feinen, verfilzten Nädelchen erhalten, die im Vakuum getrocknet, den Schmelzpunkt 124° [1] zeigten.

Bei der Dampfdichtebestimmung nach Bleier-Kohn gaben 0·0193 *g* Substanz, im Anilindampf unter vermindertem Drucke (15 *mm*) vergast, eine Druckerhöhung von 192·5 *mm*

[1] Da das Glykol sehr hygroskopisch ist, findet man leicht den Schmelzpunkt etwas zu niedrig (Wessely, a. a. O.).

Paraffinöl, Konstante für Anilin = 1060. Daraus berechnetes Molekulargewicht:

	Gefunden	Berechnet für $C_5H_{12}O_2$
M	106·2	104

Der bei der Verseifung entstandene Neutralkörper erwies sich demnach als das schon vielfach beschriebene Pentaglykol[1] (Propan-2, 2-dimethyl-1, 3-diol).

Um die bei der Verseifung entstandene Säure zu gewinnen, wurde die durch Ausäthern vom Neutralprodukte befreite Lösung mit Schwefelsäure im Überschusse versetzt und wieder ausgeäthert. Nach Abdunsten des Äthers verblieb eine kristallisierte Säure, die Oxypivalinsäure.

Bei der Molekulargewichtsbestimmung durch Titration verbrauchten 0·4633 *g* Säure 19·6 cm^3 einer genau $^1/_5$ n. Kalilauge (Indikator Phenolphtaleïn). Daraus berechnetes Molekulargewicht:

	Gefunden	Berechnet auf $C_5H_{10}O_3$
M	118·1	118

Das Molekulargewicht wurde auch nach Bleier-Kohn bestimmt. 0·0225 *g* Substanz gaben eine Druckerhöhung von 194 *mm* Paraffinöl, Heizflüssigkeit Anilin, Anfangsdruck ungefähr 15 *mm*, Konstante für Anilin = 1060.

	Gefunden	Berechnet auf $C_5H_{10}O_3$
M	122·9[2]	118

[1] Apel und Tollens, Annalen, *289*, 36; Just, Monatshefte für Chemie, 1896, 76; Wessely, Monatshefte für Chemie, 1900.

[2] Die Säure ist demnach unter vermindertem Druck unzersetzt flüchtig, während sie sich bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck zersetzt (Blaise und Marcilly, Bull. Soc., *31*, 308 bis 317). Die Oxypivalinsäure ist von Wessely aus dem Aldol auf verschiedenem Weg erhalten und beschrieben worden (Monatshefte für Chemie 1900 und 1901). Blaise erhielt sie später aus Bromisobuttersäureester und Trioxymethylen (Compt. rend., *134*, 551; Blaise und Marcilly, Bull. Soc., *31*, 110 bis 119; Marcilly, Bull. Soc., *31*, 119 bis 130); doch erwähnen diese Forscher Wessely's Arbeit nicht.

Der Schmelzpunkt wurde in Übereinstimmung mit den vorliegenden Angaben zu 123° gefunden.

Der bei der Einwirkung von Magnesiumjodäthyl in geringerer Menge entstehende Körper, ein dickflüssiges, farbloses Öl, welches unter Atmosphärendruck unzersetzt zwischen 200° und 220° übergeht, konnte bisher nicht rein erhalten werden. Es ist nicht ausgeschlossen, daß derselbe das eingangs erwähnte Glykol vorstellt.

Wir gedenken einerseits diesen Körper eingehend zu untersuchen, andrerseits wollen wir den Ester der Oxydation unterwerfen.

Auch das Studium der Einwirkung magnesiumorganischer Verbindungen auf andere Aldole möchten wir uns vorbehalten.

Über Brasilin und Hämatoxylin

(VIII. Mitteilung)

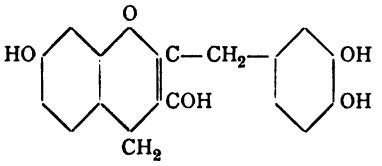
von

J. Herzig und **J. Pollak.**

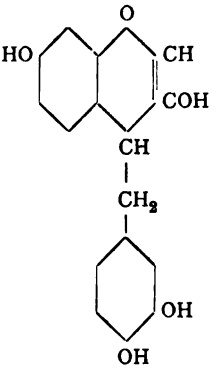
Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Juni 1904.)

Das Studium dieser Verbindungen hat, wie bekannt, in der letzten Zeit große Fortschritte gemacht und ist bereits so weit gediehen, daß von einzelnen Forschern Konstitutionsformeln für dieselben aufgestellt worden sind. Es wird sich empfehlen, die chronologische Reihenfolge der bisher angegebenen Brasilinformeln festzulegen. Fast zu gleicher Zeit haben, von verschiedenen Gesichtspunkten ausgehend, Gilbody und Perkin[1] sowie Feuerstein und Kostanecki[2] den Pyronring im Brasilin angenommen und folgende Formelbilder (I und II) für dasselbe in Anspruch genommen:



I. Gilbody und Perkin.

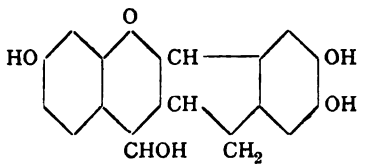


II. Feuerstein und Kostanecki.

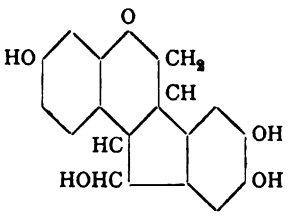
[1] Proceed. Chem. Soc., *15*, 75 (16. März 1899).

[2] Berl. Ber., XXXII, 1024 (30. März 1899).

Perkin hat dann im Verlaufe seiner weiteren Untersuchung zwei neue Schemata entworfen, während Kostanecki konsequent seine alte Formel aufrecht hält und alle bisherigen Resultate als Stütze für dieselbe verwertet. Die letzte von Perkin[1] stammende Formel ist folgende (III):



III.



IV.

Kostanecki[2] diskutiert neuerdings zwar ein weiteres Schema (IV), welches aber nach seiner Ansicht das Tatsachenmaterial nicht besser darzustellen vermag als das ursprüngliche (II). Unser Standpunkt allen diesen Ausdrücken für die Konstitution des Brasilins gegenüber war bis jetzt immer der, daß wir uns mit keinem vollkommen befriedigt erklären konnten. Wir glauben gezeigt zu haben, daß die durch diese Formeln erklärbaren Reaktionen auch bei Anwendung anderer Ausdrücke plausibel erscheinen und wir[3] haben schon vor Kostanecki unter anderen die neuerdings von ihm zur Diskussion gestellte Formel IV als Beispiel hiefür angeführt, ohne daß sie allen unseren Anforderungen entsprochen hätte. Andrerseits gibt es eine Reihe von Erscheinungen, die durch die bisherigen Ausdrücke nicht glatt und einfach erklärt werden können. Wir wollen unsere Bedenken, die in den bisherigen Publikationen enthalten sind, nicht erst wiederholen, aber wir müssen noch eine naheliegende Bemerkung machen. Die wiederholte Erklärung Kostanecki's, daß er »auf eine Besprechung der Äußerungen Herzig's über die Brasilinformel von Kostanecki und Feuerstein verzichtet«, ist ebenso bequem als belanglos. Letzteres deshalb, weil diese

[1] Proceed. Chem. Soc., *17*, 257 (1902).

[2] Kostanecki und Lampe, Berl. Ber., XXXV, 1667 (1902); Buntrock, Zeitschrift für Färberei und Textilchemie, 1904, *3*, 4.

[3] Monatshefte für Chemie, XXIII, 166 (1902).

Einwände trotzdem doch so lange bestehen bleiben, als sie nicht widerlegt sind. Noch viel bequemer ist die spätere[1] Bemerkung, daß Herzig seine Bedenken selbst als nicht stichhaltig bezeichnet hat, und zwar um so mehr, als die Behauptung unrichtig ist. Die betreffende, aus der Chemikerzeitung[2] angeführte Stelle handelt gar nicht von den Zweifeln Herzig's oder Herzig und Pollak's, sondern betrifft nur die Beobachtung von Perkin in Bezug auf die Bildung der Metahemipinsäure bei der Oxydation der Brasilin- und Hämatoxylinderivate. Durch diese Tatsache meinte Perkin seine erste Formel und die von Kostanecki und Feuerstein schlagend widerlegt zu haben und dies hat Herzig in dem Jahresberichte 1902 der Chemikerzeitung erwähnt, ohne die Möglichkeiten zu berücksichtigen, die das Entstehen der Metahemipinsäure auch nach dem Schema von Kostanecki und Feuerstein erklärlich machen. Diesen Umstand hat er im nächsten Bericht (1903) als eine Unterlassungssünde bezeichnet und daraus ist von Kostanecki konstruiert worden, daß Herzig selbst alle seine eigenen Bedenken als nicht stichhaltig bezeichnet habe. Es sei hiemit ein- für allemal erklärt, daß unsere Einwände für uns erst dann zu existieren aufhören, wenn wir, durch eigene oder die Arbeiten anderer Autoren besser belehrt, selbst dieselben aufgeben; jeder autoritäre Verzicht auf die Diskussion läßt uns ziemlich kalt, aber wir finden ihn in jeder Beziehung deplaciert.

Der Umstand, daß Kostanecki bisher auf die Erklärung der Oximbildung beim Trimethylbrasilon verzichtet hat, wird uns nicht abhalten, unsrerseits eine Ursache dafür zu suchen und vielleicht auch zu finden. Auch auf die Aufklärung der Nichtreduzierbarkeit des Brasileïns zu Brasilin hat Kostanecki bislang konsequent verzichtet. Dies hat uns nicht gehindert, die Reduktion anzustreben und sie bei den Acetylverbindungen zu erreichen, und es freut uns, konstatieren zu können, daß dadurch auch nach dem Ausspruche von Werner und Pfeiffer[3] eine Lücke ausgefüllt wurde, indem es früher zweifelhaft war,

[1] Buntrock, Zeitschrift für Färberei und Textilchemie. 904. *3*, 4.

[2] 1903, p. 201.

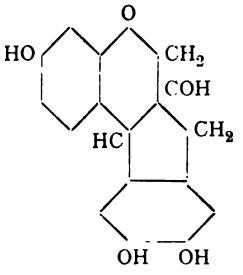
[3] Chem. Zeitschrift, III, 390 und 420 (1904).

ob diese beiden Stoffe in der Beziehung eines Farbstoffes zu seinem Leukokörper stehen.

Überhaupt hat es uns einigermaßen beruhigt, in dem eben zitierten Artikel von Werner und Pfeiffer zu lesen, daß auch ihnen weder die Perkin'sche noch die Kostanecki'sche Formel der endgültige Ausdruck für die Konstitution des Brasilins zu sein scheint. Berücksichtigt man die Kühnheit der Konzeption Werner's, dann wird man unsere Beruhigung begreifen. Es kann wenigstens keine Schwerfälligkeit oder übertriebene Ängstlichkeit die Ursache unserer Bedenken sein.

Was übrigens die jetzt diskutierte, zuerst von uns aufgestellte Formel (IV) betrifft, so erklärt sie selbst nach Kostanecki das Tatsachenmaterial nicht besser als sein ursprüngliches Schema II. Das Formelbild IV verdient aber schon in dem Momente den Vorzug, als es die bisherigen Beobachtungen nur nicht schlechter erklärt. Es ist dabei nämlich zu bedenken, daß man zur Aufklärung aller Verhältnisse bei II immer wieder Ringschluß annehmen muß und daß dann infolgedessen stets Gebilde entstehen, welche sich aus IV ohne neue zyklische Bindung ableiten lassen. Dafür aber, daß bei diesen Vorgängen eine derartige Ringbildung eintritt, ist gar kein Beweis erbracht, ja es sind sogar einige nicht unwichtige Gründe von W. H. Perkin jr.[1] gegen diese Auffassung namhaft gemacht worden.

Wie wenig übrigens mit den bisher von Kostanecki, Perkin und uns, allerdings nur exempli causa, aufgestellten Formeln die mehr oder weniger wahrscheinlichen Eventualitäten erschöpft sind, beweist, daß in dem oben erwähnten



V.

[1] Transactions of Chem. Soc., *81*, 1009 (1902).

Artikel von Werner und Pfeiffer wieder eine neue Formel (V) von Pfeiffer für das Brasilin aufgestellt wurde.

Auch dieses Schema krankt an verschiedenen Übeln, aber wir wollen überhaupt jetzt keine ausführliche Diskussion der verschiedenen aufgestellten Formelbilder liefern, hingegen möchten wir den bei dieser Frage interessierten Fachgenossen folgendes zu erwägen geben. Berücksichtigt man die verschiedenen höchst merkwürdigen und komplizierten Reaktionen, die hier in Betracht kommen, so muß man an die Möglichkeit zahlreicher Tautomerien denken, ja es ist sogar a priori Stereoisomerie nicht auszuschließen. Eine Grenze zwischen Struktur- und Stereoisomerie kann nun aber, wenn nur das mehr oder weniger verschiedene Verhalten zweier isomerer Verbindungen bei einzelnen Reaktionen vorliegt, nicht ohneweiters gezogen werden.[1] Wir müssen deshalb auch den Ausspruch von Kostanecki und Lloyd,[2] daß die beiden Verbindungen $C_{16}H_6O(OH)_4$ nicht stereoisomer sein können, weil sie bei der Reduktion und Oxydation sich völlig verschieden verhalten, als nicht einwandfrei bezeichnen. Es ist nicht einzusehen, warum gerade diese beiden Vorgänge vom Raum unabhängig sein sollen. Wir halten es demgemäß für ganz gut möglich, daß der gesamte Komplex der über das Verhalten des Brasilins bekannten Tatsachen nur durch eine Reihe von Formeln wird erklärt werden können, welche untereinander im Verhältnisse der Tautomerie oder Stereoisomerie stehen werden.

Zur Erreichung dieses endlichen Zieles erachten wir es für die wichtigste Aufgabe, möglichst viel sicheres experimentelles Material zu sammeln, keiner Schwierigkeit aus dem Wege zu gehen und so die Lücken auszufüllen und alle Einwände und Bedenken zu beheben.

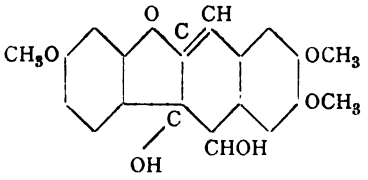
---

[1] Mit Rücksicht darauf haben wir auch seinerzeit eine Versuchsreihe zur Bestimmung der optischen Aktivität der Brasilinderivate unternommen, welche vorläufig an rein experimentellen Schwierigkeiten gescheitert ist. Wir konnten nachweisen, daß Acetyltrimethylbrasilin und Acetyltetramethylhämatoxylin aktiv sind und die Aktivität auch messend verfolgen. Bei den Brasilon- und Dehydroderivaten sind diese Messungen mangels eines geeigneten Lösungsmittels vorläufig nicht möglich.

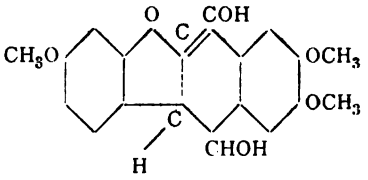
[2] Berl. Ber., XXXVI, 2194 (1903).

Wir wollen nun diejenigen Beobachtungen kurz skizzieren, welche seit unserer letzten Publikation von uns und unseren Mitarbeitern gemacht wurden.

Durch Behandeln von Trimethylbrasilon mit kalter konzentrierter Schwefelsäure konnten wir[1] eine isomere Verbindung erhalten und wir haben schon seinerzeit bemerkt, daß dieses Resultat der Auffassung von Kostanecki und Lloyd in Bezug auf die Konstitution der β-Dehydroderivate vorläufig nicht widerspricht, indem ja die neue Verbindung bereits ein Brasanderivat sein könnte (VI oder VII).

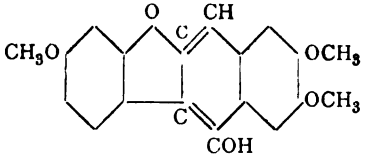


VI.

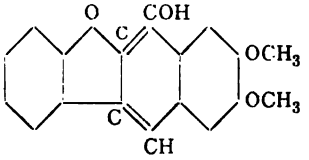


VII.

Durch Abspalten von Wasser würden diese Körper dann in das β-Dehydrotrimethylbrasilin übergehen, für welches bekanntlich Kostanecki die Konstitution VIII oder IX in Anspruch nimmt.



VIII.



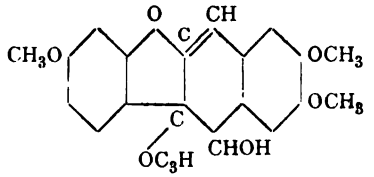
IX.

Ein endgültiges Urteil wollten wir l. c. noch nicht fällen und haben infolgedessen auch die Benennung der Substanz vorläufig unterlassen. Wie aus dem experimentellen Teile zu ersehen ist, können die von Herrn Galitzenstein bis jetzt gewonnenen Resultate nicht als Stütze für die Kostanecki'sche Auffassung verwertet werden. Nach diesen Ergebnissen enthält nämlich die Verbindung eine sehr stark saure Hydroxylgruppe, welche sich ganz scharf titrieren und nach verschiedenen

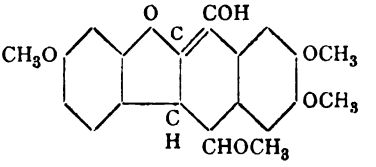
[1] Berl. Ber., XXXVII, 631 (1904).

Methoden alkylieren läßt, z. B. mit Alkohol und Salzsäure, mit Diazomethan, mit Kali und Jodmethyl.[1] Der so erhaltene Monomethyläther ist selbst bei mehrstündigem Erhitzen mit Anhydrid und Natriumacetat weder acetylierbar, noch spaltet er Wasser ab. Er ist mit Alkali leicht verseifbar und liefert dabei den ursprünglichen Körper zurück. Eine Kontrolle dieser Versuche ist gegeben durch die Beobachtungen, welche Herr Fischer bei dem entsprechenden Umwandlungsprodukte des Tetramethylhämatoxylins gemacht hat, über die er seinerzeit berichten wird. Es soll aber schon jetzt hier betont werden, daß auch diese Abkömmlinge des Brasilins und Hämatoxylins sich in jeder Beziehung analog verhalten.

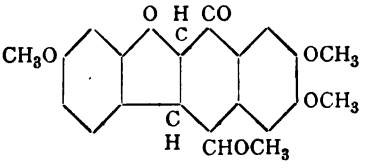
Der Umstand, daß der Methyläther mit Anhydrid und Natriumacetat kein Wasser mehr abspaltet, könnte unter Annahme obiger Formeln nur so erklärt werden, daß man die aus dem isomeren Trimethylbrasilon (VI oder VII) abspaltbare Hydroxylgruppe in unserer Verbindung als durch Alkylierung fixiert annimmt. Ist dies nun der Fall (X oder XI), so ist die Nichtacetylierbarkeit des noch vorhandenen Hydroxylrestes nach X gar nicht, nach XI nur durchEintritt einer Tautomerie (XII) erklärlich.



X.



XI.



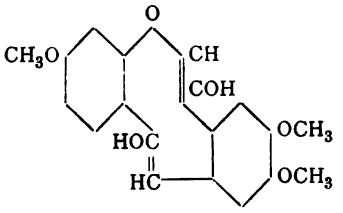
XII.

Warum tritt nun diese Tautomerie nicht auch bei dem β-Dehydrotrimethylbrasilin (IX) auf? Übrigens ist unter Annahme

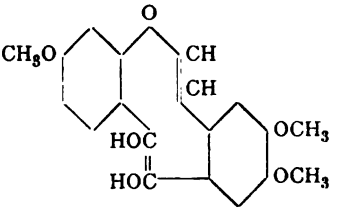
[1] Für die Bestimmung der Leitfähigkeit ist die Verbindung leider in Wasser zu wenig löslich.

der Formel XI für den Methyläther auch die starke Acidität der Hydroxylgruppe im Reste CHOH des Schemas VII der noch nicht alkylierten Verbindung nicht erklärlich.

In Übereinstimmung mit der Kostanecki'schen Auffassung der β-Dehydroderivate kann man für das Isomere des Trimethylbrasilons noch an eine Konfiguration denken, welche ein neungliedriges zyklisches Gebilde enthalten würde (XIII oder XIV).



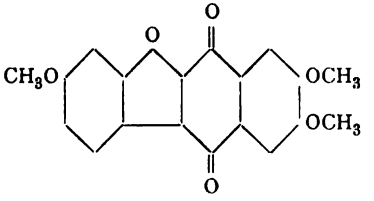
XIII.



XIV.

Gegen diese Ausdrücke können nun aber so ziemlich alle oben angeführten Argumente geltend gemacht werden. Inwieweit noch andere für unser Umwandlungsprodukt denkbare Formelbilder mit der Auffassung der β-Dehydroderivate als Brasanabkömmlinge, wenn auch gezwungen, vereinbar sind, möchten wir vorläufig dahingestellt sein lassen.

Bemerkenswert ist noch folgender Umstand. Durch Oxydation des β-Trimethyldehydrobrasilins mit Chromsäure in Eisessig haben Kostanecki und Lloyd[1] das 3,6′,7′-Trimethoxybrasanchinon (XV) erhalten, welches als ein Naphtochinonderivat angesehen wurde.



XV.

Vergleicht man die oben erwähnten möglichen Formeln VI und VII unseres Umwandlungsproduktes mit denen des β-Dehy-

[1] Berl. Ber., XXXVI, 2200 (1903).

droderivates (VIII oder IX), so könnte man in beiden Fällen dasselbe Oxydationsprodukt (XV) oder wenigstens ein ähnliches, ebenfalls gefärbtes Chinon erwarten. Dies ist nun aber tatsächlich nicht der Fall, es konnte kein Chinon gefunden werden, obwohl das Trimethoxybrasanchinon schon durch die Farbe hätte auffallen müssen. Das Studium der Oxydation des Isomeren des Trimethylbrasilons ist allerdings noch nicht beendigt, bisher konnte aber keine gefärbte Verbindung beobachtet werden. Dieses Argument mußte zwar erwähnt werden, aber es kann nicht stark ins Gewicht fallen, denn wir haben es hier mit teilweise hydrierten Ringen zu tun, welche sich bei der Oxydation anders verhalten könnten als die von Kostanecki in den β-Dehydroderivaten angenommenen nicht hydrierten Gebilde.

Vorläufig haben wir den Eindruck, als ob unsere Substanz zu einem anderen Typus gehören würde als das angebliche Oxytrimethoxybrasan von Kostanecki. Man könnte vielleicht auch an eine Carbonsäure denken, welche durch Wasserabspaltung in ein Keton umgewandelt wird, das seinerseits in die Enolform übergeht. Von den bisher aufgestellten Brasilinformeln ausgehend, lassen sich auch für diese Auffassung mehr oder weniger plausible Ausdrücke ableiten. Immerhin kann man diese Möglichkeit nur mit Vorsicht in Betracht ziehen und bedarf es hiefür jedenfalls noch weiterer Beweise. Eine Tatsache soll aber nicht verschwiegen werden, die man gegen diese Auffassung geltend machen könnte. Leitet man durch die alkalische Lösung unserer Substanz Kohlensäure, so scheidet sich dieselbe nach längerer Zeit wieder aus. Diese Ausscheidung ist aber nie eine quantitative, vielmehr bleibt je nach der Konzentration ein größerer oder geringerer Anteil gelöst und dieser läßt sich dann durch weiteres Durchleiten von Kohlensäure scheinbar nicht mehr ausfällen. Die durch Ansäuern gewonnene Verbindung ist mit der durch Kohlensäure gefällten sowie mit der ursprünglichen identisch. Die Bedeutung dieses ganzen Verhaltens darf aber nicht überschätzt werden. Reaktionen, wie die Löslichkeit oder Unlöslichkeit in Kali, die Fällbarkeit durch Kohlensäure, hängen offenbar von sehr vielen Faktoren ab und sind zur Konstitutions-

bestimmung nicht ohne jeden Vorbehalt zu verwenden. Von theoretischen Gesichtspunkten aus muß die Ausfällbarkeit auch ganz stark saurer Verbindungen durch Kohlensäure unter gewissen Bedingungen nicht nur zugegeben, sondern direkt gefordert werden. In der Literatur findet sich in der Tat eine Reihe hieher gehörender Beobachtungen.[1]

Es sei noch bemerkt, daß die dem Trimethylbrasilon isomere Verbindung mit Hydroxylaminchlorhydrat nicht reagiert, daß also bis jetzt kein dem Oxim der Zusammensetzung nach entsprechendes Produkt erhalten werden konnte.

Der Versuch zur Darstellung eines Oxims wurde auch beim α-Trimethyldehydrobrasilin mit negativem Erfolg angestellt. Die Bildung des Oxims scheint also nur auf das Trimethylbrasilon und sein Nitroderivat beschränkt zu sein.

I. Über das Umwandlungsprodukt des Trimethylbrasilons.

Von **Eugen G. Galitzenstein.**

Diese durch Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf das Trimethylbrasilon in der Kälte erhaltene Verbindung[2] läßt sich, wie bereits erwähnt, mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat kurze Zeit (15 Minuten) kochen, ohne daß eine Einwirkung konstatiert werden kann. Nach dem Ausgießen in Wasser und Umkristallisieren der ausgeschiedenen Substanz aus Alkohol wurde dieselbe durch den Schmelzpunkt, Mischschmelzpunkt und Analyse als unverändert erkannt.

0·1864 *g* Substanz, bei 100° getrocknet, gaben 0·4562 *g* Kohlensäure und 0·0930 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{19}H_{18}O_6$
C.....	66·74	66·66
H.....	5·54	5·26

[1] Berl. Ber., III, 40 (1870); XV, 2385 (1882); XXVII, R. 766 (1894); Ann. Chem. Pharm., *185*, 286 (1877); Jahresber., 1878, 517. Mit diesen Zitaten soll der Gegenstand keineswegs erschöpft werden.

[2] Berl. Ber., XXXVII, 631 (1904).

Wesentlich anders verläuft die Reaktion, wenn die Einwirkung längere Zeit vor sich geht. Man erhält dabei einen Körper, welcher durch Schmelzpunkt, Mischschmelzpunkt und Analyse als β-Acetyltrimethyldehydrobrasilin erkannt wurde.

0·1678 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben nach Zeisel 0·3290 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_6O(OCH_3)_3(OC_2H_3O)$
OCH_3	25·87	25·41

Obwohl fast selbstverständlich, möge doch erwähnt werden, daß durch einen direkten Versuch die Überführbarkeit des Umwandlungsproduktes des Trimethylbrasilons in die β-Dehydroderivate bei längerer Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure konstatiert werden konnte.

Verhalten gegen Alkalien.

Wie seinerzeit genau ermittelt,[1] ist das Trimethylbrasilon in Alkali unlöslich und liefert eine alkoholische Lösung desselben bei Gegenwart von Phenolphtaleïn in der Kälte schon mit den ersten Tropfen $^1/_{10}$ normalem Alkali Rotfärbung. Es löst sich warm nur in dem Maße in Alkali auf, als es dabei in die Dehydroverbindung übergeführt wird. Ganz anders verhält sich das Umwandlungsprodukt. Dasselbe löst sich in wässeriger Lauge in der Kälte ohne jede Verfärbung auf und wird durch Mineralsäuren unverändert wieder gefällt. Es läßt sich sogar, wie folgender Versuch zeigt, mit Phenolphtaleïn als Indikator ganz scharf titrieren. 0·2695 *g* bei 100° getrockneter Substanz forderten 7·9 *cm*³ $^1/_{10}$ normaler Kalilauge, entsprechend 0·0443 *g* KOH, während die Formel $C_{16}H_8O_2(OH)(OCH_3)_3$ für 1 KOH 0·0441 *g* KOH verlangt.

Bei dem entsprechenden aus Tetramethylhämatoxylon hergestellten Derivat hat Herr Fischer die Titration außer mit Phenolphtaleïn auch mit Lackmus als Indikator ausgeführt.

[1] Monatshefte für Chemie, XXIII, 174 (1902).

Das Ende der Reaktion war auch in diesem Falle, wenn auch nicht so scharf, so doch deutlich zu erkennen.

Leitet man in die alkalische Lösung des Umwandlungsproduktes Kohlensäure ein, so scheidet sich beim Eintritt der Neutralität die Substanz nicht aus, wohl aber beim weiteren, längeren Durchleiten von Kohlensäure. Diese Ausscheidung geht aber dann nicht quantitativ vor sich, sondern es bleibt ein mehr oder weniger großer Teil der Substanz gelöst, welcher durch Mineralsäuren unverändert ausgefällt werden kann. Beim Behandeln der alkalischen Lösung mit Jodmethyl entsteht glatt und in guter Ausbeute der Monomethyläther des Umwandlungsproduktes.

1 Molekel wurde mit 4 Molekeln Kali und 6 Molekeln Jodmethyl 8 Stunden in alkoholischer Lösung am Rückflußkühler erwärmt. Der Alkohol wurde abdestilliert, der Rückstand mit kalter Kalilauge angerührt und dann mit Äther erschöpft. Der Äther hinterläßt eine weiße kristallinische Substanz, die, aus Alkohol umkristallisiert, den konstanten Schmelzpunkt bei 82 bis 83° C. (unkorr.) zeigt. Die Analyse des im Vakuum getrockneten Stoffes ergab folgendes Resultat:

I. 0·1672 *g* Substanz gaben 0·4148 *g* Kohlensäure und 0·0851 *g* Wasser.
II. 0·1572 *g* Substanz gaben nach Zeisel 0·4202 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{16}H_8O_2(OCH_3)_4$
	I	II	
C	67·66	—	67·41
H	5·65	—	5·61
OCH_3	—	35·28	34·83

Die Ausbeute betrug 70% der theoretisch geforderten Menge. Aus den alkalischen Laugen läßt sich durch Ansäuern die nichtalkylierte ursprüngliche Substanz wiedergewinnen.

Noch glatter und in relativ noch besserer Ausbeute bildet sich der Äther bei der Einwirkung von Diazomethan auf die ätherische Suspension des Umwandlungsproduktes. Die Reaktion geht quantitativ vor sich und der Methyläther bleibt nach dem Abdestillieren des Äthers nahezu rein zurück.

Bei dem entsprechenden Hämatoxylinderivate hat Herr Fischer die Darstellung des Methyläthers nicht nur nach den soeben erwähnten zwei Methoden, sondern auch durch Behandeln mit Methylalkohol und Salzsäure bewerkstelligt.

Entsprechend dieser Darstellungsmethode, welche die starke Acidität der in Betracht kommenden Hydroxylgruppe anzeigt, läßt sich der so dargestellte Methyläther mit alkoholischer oder wässeriger Kalilauge ganz quantitativ verseifen. Durch Bestimmung des Schmelzpunktes und des Mischschmelzpunktes konnte die hiebei entstehende Verbindung als das ursprüngliche Umwandlungsprodukt erkannt werden.

Im Gegensatze zum ursprünglichen Körper bleibt der Methyläther, wie die Bestimmung des Schmelzpunktes und Mischschmelzpunktes gezeigt hat, selbst bei mehrstündigem Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat vollkommen unverändert. Es tritt also dabei keine Wasserabspaltung ein. Das Verhalten des Methyläthers gegen konzentrierte Schwefelsäure soll noch genauer untersucht werden.

Zum Schlusse möge noch erwähnt werden, daß der Versuch zur Darstellung eines dem Trimethylbrasilonoxim analogen Körpers ein negatives Resultat ergeben hat. Dieser Versuch mußte angestellt werden mit Rücksicht auf den Umstand, daß bis jetzt für das Brasilonoxim keine Erklärung gefunden werden konnte und andrerseits Baeyer und Villiger[1] bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf Triphenylcarbinol einen stickstoffhaltigen Körper beobachtet haben. Man konnte daran denken, daß gewisse komplex wirkende Hydroxylreste mit Hydroxylamin reagieren. Beim Einhalten der von Herzig und Pollak für das Oxim des Trimethylbrasilons, des Nitrotrimethylbrasilons und des Tetramethylhämatoxylons gegebenen Verhältnisse liefert übrigens, wie ich mich überzeugen konnte, auch das Triphenylcarbinol ein rein negatives Resultat. Ebenso gibt beim analogen Vorgange auch das α-Trimethyldehydrobrasilin kein Oxim.

[1] Berl. Ber., XXXV, 3017 (1902).

II. Über die Produkte der reduzierenden Acetylierung des Brasileïns.

Von **Eugen G. Galitzenstein.**

Bei der reduzierenden Acetylierung des Brasileïns hatten Herzig und Pollak je nach der Art der Reduktion zwei Acetylprodukte erhalten, deren Analysen auf die Formel $C_{16}H_9O(OC_2H_3O)_3$ respektive $C_{16}H_8(OC_2H_3O)_4$ hinweisen. Die Aufklärung dieser Verbindungen bietet einige Schwierigkeiten, weil die Darstellung der diesen Acetylderivaten zu Grunde liegenden Substanzen sich kompliziert gestaltet. Durch die bisherige Nichtdarstellbarkeit der Stammkörper kommt auch ein Moment der Unsicherheit in den gesamten analytischen Kalkül. Eine Verseifung mit Alkali ist wegen der Zersetzlichkeit im vorhinein ausgeschlossen und die Verseifung mit Schwefelsäure hatte beim Körper $C_{16}H_9O(OC_2H_3O)_3$ eine schön kristallisierende Verbindung von der Zusammensetzung $C_{16}H_{12}O_5 \cdot H_2SO_4$ ergeben, während die Substanz $C_{16}H_8(OC_2H_3O)_4$ ein schmieriges, amorphes Produkt lieferte. Ich habe nun das Studium der beiden Acetylderivate neuerdings aufgenommen und konnte dabei die wertvolle Beobachtung machen, daß neben diesen Acetylprodukten auch Tetraacetylbrasilin entsteht, welche Tatsache bereits mitgeteilt wurde.[1] Das angestrebte Ziel, Darstellung der Stammsubstanzen dieser Acetylverbindungen, konnte bis jetzt zwar noch nicht erreicht werden, wohl aber ist es mir gelungen, einen gewissen Zusammenhang der beiden Acetylprodukte untereinander herzustellen.

Vorerst habe ich die Gewinnung des Triacetylderivates $C_{16}H_9O(OC_2H_3O)_3$ bequemer zu gestalten gesucht. Dies gelingt folgendermaßen: 20 *g* Brasileïn werden mit 20 *g* Natriumacetat und 150 *g* Zinkstaub innig vermischt und das Gemisch mit 400 *g* Essigsäureanhydrid am Rückfluß gekocht. Die anfangs dunkle Flüssigkeit hellt sich nach und nach auf. Nach 2 Stunden wird vom Zinkstaub heiß abgesaugt, mit Eisessig gewaschen und das Filtrat in Wasser gegossen. Die ausgeschiedene

[1] Berl. Ber., XXXVI, 3951 (1903).

kristallinische Masse wird bei 100° getrocknet und dann in Essigäther gelöst. Es scheidet sich das Triacetylderivat aus, welches durch Umkristallisieren aus Essigäther oder Alkohol gereinigt werden kann. Die Ausbeute betrug 40 bis 60% des angewandten Brasileïns.

Wie schon Herzig und Pollak erwähnen, ist der Schmelzpunkt dieser Verbindung sehr unscharf. Die Substanz beginnt sich bei 170° zu verfärben und schmilzt unter starker Bräunung bei 190 bis 194° C. (unkorr.). Trotz wiederholten Umkristallisierens konnte ich keinen besseren Schmelzpunkt erzielen.

0·2221 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·5466 *g* Kohlensäure und 0·0904 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{22}H_{18}O_7$
C	67·11	67·00
H	4·52	4·56

Die Darstellung des bereits von Herzig und Pollak beschriebenen Sulfats habe ich folgendermaßen am besten bewerkstelligen können. Das Triacetylderivat wird mit der vierzigfachen Menge Eisessig überschichtet und das fünfzehnfache Gewicht konzentrierter Schwefelsäure hinzugefügt. Es geht hiebei unter Erwärmung in Lösung und alsbald erfolgt die Ausscheidung des schön kristallisierenden Sulfats. Nach dem Erkalten wird mit Eisessig verdünnt und der Niederschlag absitzen gelassen. Derselbe wird auf einem Büchnertrichter gesammelt und solange mit Eisessig nachgewaschen, bis das Filtrat keine Reaktion auf Schwefelsäure zeigt.

0·2285 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·4194 *g* Kohlensäure und 0·0778 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{12}O_5.H_2SO_4$
C	50·05	50·26
H	3·78	3·66

Mit Wasser oder mit einer Lösung von Natriumacetat zersetzt sich dieses Sulfat unter Bildung eines amorphen Körpers, der abgesaugt und gewaschen werden konnte. Die Analyse desselben ergab bis jetzt keine untereinander übereinstimmenden Zahlen, aber immerhin ist zu ersehen, daß weniger Sauerstoff vorhanden ist als im Brasileïn. Die Bestimmung der bei der Zersetzung entstehenden Schwefelsäure zeigt, daß dieselbe durch Wasser nahezu quantitativ abgespalten wird.

Das Sulfat liefert, auf gewöhnliche Weise (ohne Zinkstaub) acetyliert, direkt eine rötliche kristallinische Masse, welche, aus Essigäther oder Alkohol umkristallisiert, das Triacetylderivat mit allen seinen charakteristischen Eigenschaften entstehen läßt.

0·2255 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·5526 *g* Kohlensäure und 0·0959 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{22}H_{18}O_7$
C	66·83	67·00
H	4·72	4·56

Dasselbe Resultat konnte ich bei gleichzeitiger Einwirkung von Essigsäureanhydrid, Natriumacetat und Zinkstaub erzielen, nur war dabei das direkt aus dem Wasser sich abscheidende Produkt viel heller gefärbt und demzufolge leichter zu reinigen.

Durch die vorher besprochene Überführung des Sulfates $C_{16}H_{12}O_5 . H_2SO_4$ in das Triacetylderivat $C_{16}H_9O(OC_2H_3O)_3$ ohne Anwendung eines Reduktionsmittels wird der Gedanke nahegelegt, daß die Stammsubstanz des Acetylderivates ($C_{16}H_{12}O_4$) von der des Sulfates ($C_{16}H_{12}O_5$) nicht um ein Atom Sauerstoff, sondern um ein Molekel Wasser verschieden ist ($C_{16}H_{12}O_4$ und $C_{16}H_{14}O_5$ oder $C_{16}H_{10}O_4$ und $C_{16}H_{12}O_5$). So wenig durch diese Annahmen die Analysenzahlen geändert werden, so stimmen doch leider die bisher gefundenen Werte mit den Ausdrücken $C_{16}H_9O(OC_2H_3O)_3$ und $C_{16}H_{12}O_5 . H_2SO_4$ besser überein, wie folgende Zusammenstellung zeigen soll.

Triacetylverbindung.

	Gefunden					Berechnet für	
	Herzig und Pollak			Galitzenstein			
	I	II	III	IV	V	$C_{16}H_9O(OC_2H_3O)_3$	$C_{16}H_7O(OC_2H_3O)_3$
C	66·76	67·06	66·93	66·83	67·11	67·00	67·34
H	4·60	4·07	4·45	4·72	4·52	4·56	4·08

Sulfat.

	Gefunden			Berechnet für	
	Herzig und Pollak		Galitzenstein		
	I	II	III	$C_{16}H_{12}O_5.H_2SO_4$	$C_{16}H_{14}O_5.H_2SO_4$
C	50·18	49·96	50·05	50·26	50·00
H	3·77	3·78	3·78	3·66	4·16

Herzig und Pollak haben seinerzeit betont, daß ein Übergang vom Acetylprodukt $C_{16}H_9O(OC_2H_3O_3)$ zum Tetraacetylderivat $C_{16}H_8(OC_2H_3O)_4$ nicht ausführbar ist. Diesen Zusammenhang konnte ich nun durch die Reduktion und nachherige Acetylierung des Sulfates herstellen.

1 *g* Sulfat wurde mit 1 *g* Natriumacetat, 10 *g* Zinkstaub und 10 *g* Eisessig gekocht. Nachdem die Lösung ganz hell geworden (zirka $^1/_2$ Stunde), wird die zehnfache Menge Essigsäureanhydrid hinzugefügt und weiter gekocht. Vom Zinkstaub warm abgesaugt und ins Wasser gegossen, scheidet sich eine Substanz aus, welche, aus Eisessig umkristallisiert, eine Verbindung liefert, die den konstanten Schmelzpunkt 212 bis 214° C. (unkorr.) und auch sonst alle Eigenschaften des Tetraacetylderivates besitzt. Der Mischschmelzpunkt wurde auch bei 212 bis 214° beobachtet.

0·1831 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·4419 *g* Kohlensäure und 0·0780 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_8(OC_2H_3O)_4$
C	65·82	66·05
H	4·73	4·58

Die Darstellung der Stammsubstanz des Tetraacetylderivates wollte mir bis jetzt trotz wiederholter Versuche nicht gelingen. Beim Verseifen mit gasförmiger Salzsäure in alkoholischer Lösung und nachheriger Behandlung mit schwefliger Säure erhält man eine amorphe gelbliche Substanz, welche keine konstanten Zahlen liefert und sich in Alkali fast farblos löst. Nach und nach bekommt diese Lösung einen rötlichen Stich und wird nach kurzer Zeit, namentlich beim Erwärmen, ganz rot.

Daß die gesuchte Stammsubstanz vorliegt, ist daraus ersichtlich, daß beim gewöhnlichen Acetylieren des Produktes ohne Zinkstaub das Tetraacetylderivat entsteht.

Die Untersuchung der Acetylderivate wird trotz der experimentellen Schwierigkeiten fortgesetzt und soll auch das Isobrasileïnsulfat von Hummel und Perkin[1] in den Kreis der Studien gezogen werden.

III. Über Dinitrotetramethylhämatoxylon.

Von **Br. Vouk.**

Über diese mit Rücksicht auf ihren Abbau wichtige Verbindung möchte ich noch einige, die bisherigen Angaben[2] ergänzende Tatsachen mitteilen.

Bei einer kleinen Modifikation der Nitrierungsmethode von Gilbody und W. H. Perkin[3] entsteht bekanntlich ein Dinitrotetramethylhämatoxylon, während Perkin selbst ein Mononitroderivat herstellen konnte und beim Trimethylbrasilon auch nach dem modifizierten Verfahren nur ein Mononitroderivat sich bildet.

Sehr bemerkenswert ist zunächst die Beobachtung, daß das Dinitrotetramethylhämatoxylon sich mit Essigsäureanhydrid im Gegensatz zum Mononitrotrimethylbrasilon nicht acetylieren läßt. Der Versuch ist zweimal (eine Viertelstunde respektive eine Stunde gekocht) gemacht und dabei immer unveränderte

[1] Berl. Ber., XV, 2339 (1882).

[2] Berl. Ber., XXXVI, 398 (1903).

[3] Proceedings Chem. Soc., *15*, 27 (1899).

Substanz wieder erhalten worden. Abgesehen vom Schmelzpunkt ist dies am deutlichsten aus der Methoxylbestimmung zu ersehen.

I. 0·2100 *g* Substanz gaben nach Zeisel 0·4092 *g* Jodsilber.
II. 0·2670 *g* Substanz gaben nach Zeisel 0·5194 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für	
	I	II	$C_{20}H_{20}O_{12}N_2$	$C_{20}H_{19}O_{11}N_2(OC_2H_3O)$
OCH_3	25·72	25·67	25·83	23·75

Zur größeren Sicherheit wurde auch der von Perkin beim Nitrotrimethylbrasilon ausgeführte Versuch wiederholt, wobei es sich zeigte, daß auch ohne Natriumacetat schon ein sehr kurzes Aufkochen (5 Minuten) genügt, um Acetylierung zu bewirken. Der Schmelzpunkt des erhaltenen Produktes (150 bis 153° C., Perkin 150 bis 155° C.) sowie die Methoxylbestimmung der vakuumtrockenen Substanz beweisen das Vorhandensein des Acetylderivates des Nitrotrimethylbrasilons.

0·2550 *g* Substanz gaben nach Zeisel 0·4053 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für	
		$C_{19}H_{18}O_8N(OC_2H_3O)$	$C_{19}H_{19}O_9N$
OCH_3	20·98	20·80	22·96

Zur Ergänzung dieser vielleicht nicht unwichtigen Beobachtung wäre ein Versuch mit dem Mononitrotetramethylhämatoxylon dringend geboten. Derselbe soll seinerzeit nachgetragen werden. Ebenso soll auch die Bildung von Oximen aus dem Mono- und Dinitrotetramethylhämatoxylon versucht werden.

Zersetzung des Dinitrotetramethylhämatoxylons mit Ätzkali.

Die bei der Zersetzung mit Kalilauge entstehenden Verbindungen sind schon l. c. kurz erwähnt. Es soll nun hier die ausführliche Beschreibung des Versuches folgen. 15 *g* Dinitroprodukt wurden mit 50 cm^3 Wasser zu einem feinen Brei verrieben und dann mit 125 cm^3 50prozentiger Kalilösung versetzt.

Nach zweistündigem Stehen in der Kälte verschwindet die Purpurfarbe und der entstandene braune Niederschlag wird von der alkalischen Flüssigkeit durch Absaugen getrennt und im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute betrug 3·5 *g*. Nach dem Trocknen wird der Niederschlag mit Alkohol ausgekocht, wobei zwei Drittel der Substanz in Lösung gehen, während ein Drittel ungelöst zurückbleibt. Das in Alkohol Unlösliche scheidet sich beim wiederholten Umkristallisieren aus siedendem Toluol in Form schöner, gelblicher Kristalle aus, die konstant bei 205 bis 206° C. (unkorr.) schmelzen.

Die Analyse der vakuumtrockenen Substanz ergab folgendes Resultat:

I. 0·1788 *g* Substanz gaben 0·3605 *g* Kohlensäure und 0·0781 *g* Wasser.
II. 0·3964 *g* Substanz gaben bei 17° C. und 744 *mm* 24·5 cm^3 trockenen Stickstoff.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $(C_9H_{10}O_4N)_2$
	I	II	
C	54·98	—	55·10
H	4·85	—	5·10
N	—	7·15	7·14

Das in Alkohol Lösliche wird mit Tierkohle behandelt und mehrmals aus Alkohol umkristallisiert. Es scheiden sich gelbe Kristalle vom konstanten Schmelzpunkt 118 bis 120° C. (unkorr.) aus. Auch diese Verbindung wurde im Vakuum getrocknet und analysiert.

I. 0·2118 *g* Substanz gaben 0·4231 *g* Kohlensäure und 0·1062 *g* Wasser.
II. 0·1969 *g* Substanz gaben nach Zeisel 0·4712 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_7H_5O_2N(OCH_3)_2$
	I	II	
C	54·48	—	54·82
H	5·57	—	5·58
OCH_3	—	31·58	31·47

Die beobachteten Schmelzpunkte und die bei der Analyse erhaltenen Zahlen lassen keinen Zweifel in Bezug auf die Identität der von mir erhaltenen Zersetzungsprodukte mit den

von Perkin[1] sowie Kostanecki[2] beschriebenen Substanzen, nämlich 6-Nitrohomoveratrol (Schmelzpunkt 118 bis 120°) und 4,5,4′,5′-Tetramethoxy-2,2′-Dinitrodibenzyl (Schmelzpunkt 205°).

Die braune, alkalische, von dem kaliunlöslichen Teile getrennte Lösung scheidet beim Ansäuern mit Salzsäure einen nicht beträchtlichen, dunkelbraunen, flockigen Niederschlag ab. Die Flüssigkeit wird mitsamt der Ausscheidung ausgeäthert, der Äther gut gewaschen und abdestilliert. Man erhält hiebei ein mit braunroten, harzigen Substanzen verunreinigtes kristallinisches Produkt, welches durch Anrühren mit wenig Eisessig und Absaugen gereinigt wurde. Um aus den schmierigen essigsauren Laugen die gelösten Anteile noch ziemlich rein zu gewinnen, werden dieselben stark eingeengt, in Kali aufgenommen, durch Sättigen mit Kohlensäure gefällt und nachher ausgeäthert. Dabei geht der größte Teil der harzigen Verunreinigungen in den Äther, während die so gereinigte Substanz in der Bicarbonatlösung bleibt, aus welcher sie durch Ansäuern und Ausäthern gewonnen werden kann. Beim Umkristallisieren aus siedendem Eisessig erhält man die Verbindung in Form gelblicher, seidenglänzender, leichter Nadeln, welche konstant bei 215 bis 217° C. (unkorr.) schmelzen und beim weiteren Erhitzen sich zersetzen. Aus 35 *g* Dinitrotetramethylhämatoxylon konnten 7 *g* dieses Körpers erhalten werden.

Die bei 100° getrocknete Substanz ergab folgende analytische Daten:

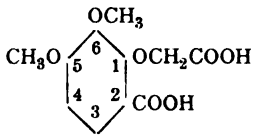
I. 0·2040 *g* Substanz gaben 0·3811 *g* Kohlensäure und 0·0800 *g* Wasser.
II. 0·2238 *g* Substanz gaben 0·4208 *g* Kohlensäure und 0·0885 *g* Wasser.
III. 0·2170 *g* Substanz gaben nach Zeisel 0·3935 *g* Jodsilber.
IV. 0·2311 *g* Substanz gaben nach Zeisel 0·4243 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden				Berechnet für $C_9H_6O_5(OCH_3)_2$
	I	II	III	IV	
C.....	50·94	51·27	—	—	51·56
H.....	4·35	4·39	—	—	4·68
OCH_3	—	—	23·93	24·23	24·21

[1] Proceed. Chem. Soc., *18*, 147 (1902).
[2] Berl. Ber., XXXV, 1675 (1902).

Wie dies der Schmelzpunkt und das Resultat der Analyse zeigen, ist diese Verbindung mit der von W. H. Perkin und Yates[1] durch Oxydation mit Kaliumpermanganat aus Tetramethylhämatoxylon erhaltenen 2-Carboxy-5,6-Dimethoxyphenoxyessigsäure (XVI) zweifellos identisch.



XVI.

Die noch vorhandene Menge dieser Säure wurde zur besseren Charakterisierung in den Ester umgewandelt. Das neutrale Ammoniumsalz wird mit Silbernitratlösung gefällt und das im Vakuum getrocknete Silbersalz mit Methylalkohol angerührt und mit Jodmethyl am Wasserbad einige Stunden gekocht. Nach dem Abdestillieren des Jodmethyls wird mit Äther ausgeschüttelt. Der Äther hinterläßt eine dickflüssige Substanz, welche beim Rühren mit einem Glasstabe allmählich erstarrt. Aus Benzol umkristallisiert erhält man weiße Kristalle, die bei 84 bis 87° C. (unkorr.) konstant schmelzen. Die vakuumtrockene Substanz wurde der Methoxylbestimmung unterworfen.

0·1549 *g* Substanz gaben nach Zeisel 0·5041 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_4O_3(OCH_3)_4$
OCH_3	42·95	43·66

Der neutrale Ester wurde mit Kali verseift und auf diese Weise wieder die ursprüngliche Säure vom Schmelzpunkt 215 bis 217° C. (unkorr.) zurückerhalten. Dieselbe schied sich jedoch jetzt rein weiß aus.

Was nun die Ausbeute an den Abbauprodukten betrifft, so ist dieselbe bei allen Versuchen, die ausgeführt wurden, an

[1] J. Chem. Soc., *81*, 241 (1902).

beiden Resten sehr nahe, aber nie mehr als 50%. In Bezug auf die Menge der Zersetzungsprodukte des Mononitrotrimethylbrasilons konnten wir weder bei Perkin noch bei Kostanecki Angaben finden, wohl aber konnte sich Herr Galitzenstein bei Wiederholung dieses Versuches überzeugen, daß die Ausbeute wesentlich besser ist. Allerdings entstehen auch beim Nitrotrimethylbrasilon schmierige Massen, aber dieselben scheinen ein Zwischenprodukt darzustellen, da sie beim weiteren Behandeln neuerlich die Zersetzungsprodukte liefern. Inwieweit auch hier in unserem Falle die amorphen Massen ähnliche Eigenschaften besitzen, soll noch genauer untersucht werden.

Weitere Untersuchungen über die Cinchoninisobasen

von

Zd. H. Skraup, w. M., und **R. Zwerger.**

Aus dem chemischen Institute der k. k. Universität in Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung vom 23. Juni 1904.)

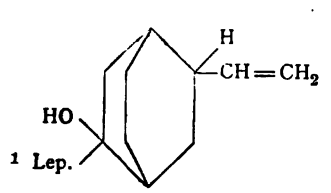
Vor einiger Zeit hat der eine[1] von uns die Isomerieverhältnisse beim Cinchonin und bei den sogenannten Isobasen, d. i. dem *α-i-*, dem *β-i*-Cinchonin und dem Allocinchonin besprochen und gezeigt, daß verschiedene Erscheinungen auf sogenannte sterische Behinderungen zurückgeführt werden müssen, welche in diesem Falle strukturchemisch sehr schwierig und zum Teile besser durch stereochemische Vorstellungen erklärbar sind.

Am plausibelsten ließ sich strukturchemisch noch die Tatsache erklären, daß alle die vier genannten Alkaloide durch additionelle Aufnahme von einem Moleküle Jodwasserstoffsäure ein und dieselbe Hydrojodverbindung geben und diese durch Abspaltung von Jodwasserstoffsäure wieder alle die vier Basen nebeneinander liefert.

Hierüber geben, wie seinerzeit auseinandergesetzt worden ist, Formelbilder Aufschluß, die des leichteren Verständnisses halber hier nochmals angeführt werden.

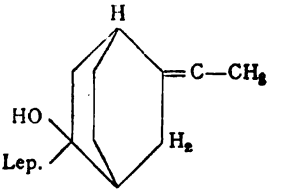
---

[1] Monatshefte *24*, 311 (1903).

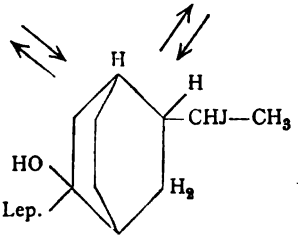


I.

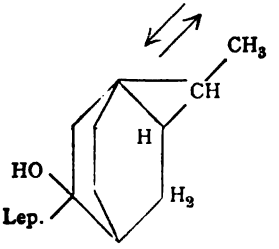
Cinchonin.



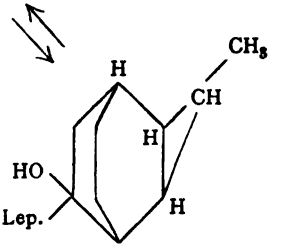
II.



Hydrojodcinchonin.



III.



IV.

Ob die aufgestellen Strukturformeln gerade nur für die erwähnten Reaktionen ausreichen oder auch sonst, ist natürlich von Wichtigkeit. Und solches könnte festgestellt werden, gelänge es z. B. isomere Jodwasserstoff-Additionsverbindungen darzustellen. Denn wenn diese etwa bei der Abspaltung von Jodwasserstoff wieder alle vier Basen oder auch nur eine jener liefern, welche aus dem schon bekannten Additionsprodukt nebeneinander entstehen, dann sind solche Übergänge mit den aufgestellten Formeln nicht zu erklären und diese entweder vom strukturellen Standpunkte unrichtig, oder aber die Übergänge strukturchemisch überhaupt nicht zu deuten.

Nach den Erfahrungen, die mit den Jodwasserstoff-Additionsverbindungen bisher gemacht worden sind, war wenig

[1] Lep. = $C_{10}H_8N$.

Aussicht vorhanden, solche isomere Verbindungen zu fassen. Dafür ist bei den Chlorwasserstoff-Additionsverbindungen eine solche Isomerie schon bekannt. Es hat nämlich O. Hesse[1] angegeben, daß bei energischer Einwirkung von Salzsäure auf α-*i*-Cinchonin neben dem Hydrochlorcinchonin eine zweite isomere Verbindung entsteht, welche Hesse Hydrochlor-α-Isocinchonin benannt hat. Er hat weiter angegeben, daß dieser Stoff mit Kalilauge zerlegt α-*i*-Cinchonin liefert.

Diese Tatsache steht im guten Einklange mit den vorher aufgestellten Formeln und wäre strukturchemisch leicht zu deuten, denn unter der Annahme, daß dem α-*i*-Cinchonin irgend eine der drei Formeln II, III und IV zukommt und bei Addition von Salzsäure das Chlor auch anderswohin treten kann, als in die α-Stellung der Seitenkette, kann die Wiederabspaltung der Salzsäure nicht mehr alle die vier in I bis IV formulierten Basen, sondern von diesen gerade nur jene wieder liefern, welche in das Additionsprodukt übergeführt worden ist.

Diese Angabe bedarf aber doch genauerer Feststellung. Zur Zeit, als Hesse seine Arbeit ausführte, hatte der Nachweis, ob neben dem α-*i*-Cinchonin bei der Abspaltung von Salzsäure auch noch andere Basen gebildet werden, keine besondere Bedeutung und es war daher auch nicht ausgeschlossen, daß neben α-*i*-Cinchonin tatsächlich untergeordnet andere Produkte entstehen.

Die Wiederholung der Versuche von Hesse zeigte, daß das von ihm beschriebene isomere Hydrochlor-α-*i*-Cinchonin ohne Schwierigkeit darzustellen ist und bis auf geringe Differenzen auch die beschriebenen Eigenschaften hat, daß aber, wie wir zu unserer Überraschung fanden, bei der Abspaltung von Salzsäure mit Ätzkali α-*i*-Cinchonin mit Sicherheit gar nicht nachzuweisen ist und statt diesem eine Base entsteht, die mit Cinchonin große Ähnlichkeit hat und vielleicht auch mit diesem identisch ist.

Falls diese Identität besteht, falls also α-*i*-Cinchonin auch im Wege der zweiten isomeren Chlorwasserstoff-Additionsverbindung in Cinchonin übergeht, lassen, wie vorher aus-

---

[1] Liebig's Ann., 276, 96.

einandergesetzt worden ist, die aufgestellten Formeln in Stich. Daß wir den Identitätsnachweis, der infolge experimenteller Schwierigkeit ungewöhnlich viel Material beansprucht hätte, nicht in aller Strenge gezogen haben, wurde durch eine zweite, gleichfalls recht unerwartete Beobachtung verursacht. Im Laufe der Untersuchung hatten sich nämlich Zweifel ergeben, ob dies Hydrochlor-α-Isocinchonin wirklich ein Derivat des α-*i*-Cinchonins ist und direkte Versuche haben diese Zweifel bestätigt.

Es entsteht nämlich auch und in annähernd derselben Menge, wenn man gewöhnliches Hydrochlorcinchonin unter Druck mit hochkonzentrierter Salzsäure erhitzt. Da bei der Einwirkung von Salzsäure auf α-*i*-Cinchonin das Hydrochlor-α-*i*-Cinchonin nur Nebenprodukt ist und überwiegend das gewöhnliche Hydrochlorcinchonin entsteht, ist es leicht möglich, daß die erstgenannte Hydrochlorverbindung gar nicht aus dem α-*i*-Cinchonin entsteht, sondern durch Umlagerung aus dem gewöhnlichen Hydrochlorcinchonin gebildet wird. Dann kann aus seinem Verhalten gegen Kalilauge aber auch kein Rückschluß auf das α-*i*-Cinchonin gezogen werden.

Nachdem dieses festgestellt war, war von analogen Versuchen mit den anderen Isobasen wenig zu erhoffen. Es sei nur bemerkt, daß diese, ebenso wie das α-*i*-Cinchonin bei gewöhnlichem Drucke mit Salzsäure erhitzt, außer dem gewöhnlichen Hydrochlorcinchonin keine zweite isomere Verbindung geben und sonst größtenteils unverändert bleiben.

Auch ein Versuch, bei gewöhnlichem Druck neben der schon bekannten Hydrobromverbindung eine isomere Verbindung darzustellen, mißlang.

Es wurde auch noch die Einwirkung von Chlor auf die drei Isobasen untersucht. Dabei zeigte sich, daß auch bei dieser Reaktion α- und β-*i*-Cinchonin zum Unterschiede vom Cinchonin nicht reagieren, das Allocinchonin aber ebenso wie das Cinchonin 1 Molekül Chlor additionell aufnimmt. Die dabei entstehende Verbindung ist mit dem Cinchonindichlorid nicht identisch. Diese Verschiedenheit läßt sich mit den früher aufgestellten Strukturformeln in Einklang bringen. Ob das aber theoretisch wirklich von Belang ist, ist eine andere Frage.

Experimenteller Teil.

Salzsäure und α-*i*-Cinchonin bei gewöhnlichem Drucke.

15 *g* α-*i*-Cinchonin wurden mit 150 *g* konzentrierter HCl durch 8 Stunden im Dampfbade erwärmt, dann eingedampft, bis sich das Gewicht nicht mehr wesentlich verminderte und der Rückstand mit demselben Volum Wasser angerührt. Nach mehrstündigem Stehen wurde abgesaugt und mit 50% Alkohol nachgewaschen.

Das Unlösliche wiegt 1·8 *g* und ist seinen Eigenschaften nach Hydrochlorcinchoninbichlorhydrat. Das Filtrat wurde nach Abdunsten des Waschalkohols mit Äther und Ammoniak zerlegt, wobei 0·5 *g* Base ungelöst blieb. Sie hatte den Schmelzpunkt 211 bis 213° und gab ein schwerlösliches Chlorhydrat, ist also Hydrochlorcinchoninbase. Die Base des Ätherextrakts (nach der Titration 12·8 *g*) wurde ins saure Jodhydrat verwandelt. Das einmal aus Wasser umkristallisierte Jodhydrat wog 20 *g*. Die in Freiheit gesetzte Base aus Äther kristallisiert, war chlorfrei und hatte den Schmelzpunkt 123°, ist also unverändertes α-*i*-Cinchonin. Aus der Mutterlauge des Jodhydrates ließ sich durch Eindampfen noch 3 *g* Jodhydrat von denselben Eigenschaften gewinnen. Schließlich wurde die Lauge neuerlich mit NH_3 und Äther zerlegt und gab wieder schwerlösliche Base von Schmelzpunkt 217°, deren Chlorhydrat gleichfalls schwerlöslich ist, die also wieder als gewöhnliches Hydrochlorcinchonin aufzufassen ist.

Bei gewöhnlichem Drucke bleibt α-*i*-Cinchonin, mit Salzsäure erwärmt, daher größtenteils unverändert und durch Addition entsteht in kleiner Menge nur das gewöhnliche Hydrochlorcinchonin.

Einwirkung unter erhöhtem Drucke.

Hiebei wurden die von Hesse angewendeten Bedingungen gewählt, jedoch nicht auf 140°, sondern nur auf 100° erhitzt. 95 *g* α-*i*-Cinchonin, in der zehnfachen Menge konzentrierter HCl gelöst, wurden mit Salzsäuregas bei 0° gesättigt und dann in Einschmelzröhren durch 12 Stunden auf 100° erwärmt.

Dann wurde eingedampft und als erste Kristallisation 73 *g* Trihydrochlorcinchonin erhalten. Die Mutterlauge davon wurde neuerlich eingedampft und diesmal 17 *g* schwerlösliches Chlorhydrat erhalten. Jetzt wurde das Filtrat mit Ammoniak versetzt, wobei die Base in festen Klumpen ausfiel. Diese wurden zerrieben und mit NH_3-haltigem Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaktion im Filtrat gewaschen. Die Base gab mit Schwefelsäure neutralisiert ein schwierig lösliches Sulfat, dasselbe wurde aus 25% Alkohol umkristallisiert und wog dann 16 *g*. Dasselbe stellt unter dem Mikroskope lange schmale Prismen dar. Es ist leichter in Alkohol löslich als in Wasser. Besonders heißer Alkohol löst sehr leicht und kristallisiert das Sulfat dann reichlich, wenn das dreifache Volum heißen Wassers zugemischt wird.

Es gibt in der Kälte nach Ansäuern mit Salpetersäure mit $AgNO_3$ keinen Niederschlag, wohl aber reichlich nach dem Eindampfen zur Trockene. Es ist demnach das Sulfat einer chlorhaltigen Base vorhanden, die von Hydrochlorcinchonin sicher verschieden ist, da ihr Chlorhydrat in Wasser und Alkohol leicht löslich ist.

0·2837 *g* verloren bei 105° getrocknet 0·0239 *g* an Gewicht.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $(C_{19}H_{23}N_2OCl)_2H_2SO_4+4H_2O$	Gefunden
$4H_2O$	8·61	8·42

0·2586 *g* Trockensubstanz gaben, mit Kalk geglüht, 0·0966 *g* AgCl.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $(C_{19}H_{23}N_2OCl)_2H_2SO_4$	Gefunden
2Cl.....	9·33	9·24

Aus dem Sulfat wird durch Ammoniak die Base abgeschieden. Sie fällt fest aus und läßt sich am besten durch Zusatz von heißem Wasser zur alkoholischen Lösung umkristallisieren. Sie stellt unter dem Mikroskope Prismen dar.

Ihr Schmelzpunkt ist glatt bei 185 bis 186°, für Hydrochlor-α-*i*-Cinchonin ist von Hesse[1] 172° als Schmelzpunkt angegeben.

Die Mutterlaugen des Sulfates gaben noch eine geringe Menge einer zweiten Kristallisation, der überwiegende Anteil dunstete jedoch harzig ein. Er wurde durch Zusatz von Salzsäure und Jodkali in saures Jodhydrat verwandelt, das umkristallisiert 6 *g* wog und hellgelbe lange Prismen zeigte. Aus einem Teile wurde die Base abgeschieden, die bei 208 bis 210° schmolz, mit Salzsäure ein schwerlösliches Chlorhydrat gab und deshalb wieder gewöhnliches Hydrochlorcinchonin ist. Die Mutterlauge des Jodhydrates schied beim Zerlegen mit Ammoniak und Äther wieder Hydrochlorcinchonin ab, in den Äther ging eine Base über, die weder als solche in Form eines ihrer Salze kristallisieren wollte und auch nur wenig Chlor enthielt. Ihre weitere Untersuchung wurde unterlassen.

Spaltung des Hydrochlor-α-*i*-Cinchonins mit alkoholischem Kali.

6·25 *g* lufttrockenes Sulfat, entsprechend 5 *g* Hydrochlorbase, wurden in Alkohol heiß gelöst und mit der für 2 Moleküle berechneten Menge 10% alkoholischem Kali vermischt. Es schied sich neben Kaliumsulfat beim Erkalten auch ziemlich viel Base ab, die nach dem Absaugen durch Waschen mit heißem absoluten Alkohol dem Kaliumsulfat entzogen wurde. Das alkoholische Filtrat wurde im Wasserbade abdestilliert, wobei sich bald Base auszuscheiden begann. Nun wurden ohne Rücksicht darauf 90 cm^3 10% alkoholischer Kalilauge zugegeben und unter Rückfluß gekocht. Nachdem vorübergehend Lösung eingetreten war, begann die Abscheidung eines feinen, weißen Pulvers. Es wurde im ganzen 5 Stunden gekocht; dann heiß vom Unlöslichen filtriert und mit 30 cm^3 absolutem Alkohol nachgewaschen. Das Filtrat wurde nun soweit als möglich abdestilliert und mit demselben Volum Wasser vermischt erkalten lassen. Hiebei fiel 2·5 *g* chlorfreie Base aus. Unter dem Mikroskop sind schlanke stumpfe Prismen wahrnehmbar. Die Roh-

[1] Ann. 276, 96 (1893).

kristallisation schmilzt bei 238 bis 240° und gibt ein kristallisierendes Chlorhydrat und Sulfat, von denen das erstere reichlicher ausfällt. Es wurde zunächst das Chlorhydrat dargestellt und dieses dreimal umkristallisiert, wobei der Schmelzpunkt der nach jeder Kristallisation wieder abgeschiedenen und aus Alkohol umkristallisierten Base nach zweimaligem Umkristallisieren auf 247 bis 248° stieg und dann aber nicht mehr.

Um festzustellen, ob etwa Cinchonin vorliegt, das durch eine schwer zu entfernende Beimengung im Schmelzpunkt gedrückt wird, wurde die Löslichkeit der Base in absolutem Alkohol bestimmt und zwar dreimal hintereinander derart, daß das Ungelöste der einen Bestimmung neuerlich für die folgende benützt wurde. Die Löslichkeit von allen drei Fraktionen blieb aber konstant nahezu gleich 1 : 80.

Es löste sich nämlich bei 20° in absolutem Alkohol:

I.	0·0697 *g* Substanz in	5·5896 *g* Alkohol:	Verhältnis 1 : 80·2.
II.	0·0734	5·8269	1 : 79·4.
III.	0·0835	6·7642	1 : 81·0.

Aus dem Reste der Basenanteile wurde das Sulfat dargestellt, das bedeutend leichter löslich ist, als das des Cinchonins. Auch kristallisiert es aus heißem Wasser in dünnen quadratischen Tafeln.

Das alkalische Filtrat, aus welchem die kristallisierte chlorfreie Base sich abgeschieden hatte, wurde samt Waschalkohol und Waschwasser zunächst mit 60, dann fünfmal mit je 30 cm^3 Äther extrahiert und die vereinigten Ätherauszüge mit Wasser von anhängendem Ätzkali befreit. Der Ätherrückstand mit Normalsalzsäure neutralisiert brauchte 6·2 cm^3. Hierauf wurde nochmals dasselbe Volum Salzsäure zugefügt und 2·5 *g* feingepulvertes Jodkali. Trotz Impfens mit α-*i*-Cinchonindijodhydrat wurde nur eine äußerst spärliche Kristallisation erhalten, während der überwiegende Anteil ölig blieb und allen Kristallisationsversuchen hartnäckig Widerstand leistete; demnach ist α-*i*-Cinchonin in nachweisbaren Quantitäten nicht gebildet worden. Ebenso liegt β-*i*-Cinchonin nicht vor, da das neutrale Chlorhydrat gleichfalls nicht kristallisiert. Auch das neutrale Jodhydrat war ölig.

Trihydrochlorcinchonin beim Erhitzen mit Salzsäure im Rohre.

Es wurden 40 *g* Trihydrochlorcinchonin in Anteilen zu je 5 *g* mit je 50 cm^3 konzentrierter Salzsäure übergossen und dann bei 0° mit Salzsäuregas gesättigt, wobei vollständige Lösung eintrat. Dann wurde zugeschmolzen und die Röhre durch 12 Stunden auf 100° erhitzt. Der Röhreninhalt wurde dann rasch eingedunstet und als das Gewicht nicht wesentlich mehr abnahm, mit demselben Volum Wasser vermischt. Nach längerem Stehen wurde abgesaugt und 33 *g* Trihydrochlorcinchonin als erste Kristallisation zurückgewonnen. Das Filtrat wurde neuerlich eingedunstet und dann mit soviel Alkohol vermischt, daß dieser etwa 50% wurde, wobei wieder 0·6 *g* ungelöst bleiben, die gleichfalls Trihydrochlorcinchonin vom Schmelzpunkt 254 bis 256° sind. Nach Abdunsten des Alkohols wurde mit Ammoniak und Äther zersetzt. Ein Teil der Base löste sich in Äther schwierig, schmolz bei 187 bis 188° und gab ein schwerlösliches Sulfat, das äußerlich dem aus *α-i*-Cinchonin erhaltenen glich und auch bei der Analyse übereinstimmende Zahlen gab.

I. 0·2257 *g* Substanz gibt nach Glühen mit Kalk 0·0962 *g* AgCl
II. 0·1488 *g* Substanz gibt 0·3755 *g* CO_2 und 0·0968 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{19}H_{23}N_2OCl$	Gefunden	
		I.	II.
C	68·95	68·83	—
H	7·01	7·28	—
Cl.....	10·72	—	10·54

Der in Äther lösliche Teil mit Schwefelsäure neutralisiert, gibt gleichfalls ein kristallisierendes Sulfat, aus welchem die chlorhaltige Base vom Schmelzpunkte 185 bis 186° abgeschieden wurde. Als die Sulfatmutterlaugen nicht mehr kristallisierten, wurden sie mit Ammoniak zerlegt, worauf sich wieder Hydrochlorcinchonin vom Schmelzpunkt 211 bis 213° abschied.

Einwirkung von Salzsäure auf β-*i*-Cinchonin.

Es wurden 20 *g* Base mit dem zehnfachen Volum konzentrierter Salzsäure durch 12 Stunden am Dampfbade erwärmt, dann stark konzentriert. Es schieden sich 0·7 *g* gewöhnliches Trihydrochlorcinchonin aus. Es wurde nochmals stark eingedampft, mit Alkohol angerührt und in Äther eingegossen. Hiebei fielen 20 *g* eines Chlorhydrates aus, das in Wasser gelöst, mit Ammoniak zersetzt und mit Äther behandelt, wieder 2 *g* Hydrochlorcinchonin gab. Die in Äther leicht lösliche Base blieb beim Verdampfen als Sirup zurück und lieferte ein schwer lösliches Nitrat, welches das Nitrat von unverändertem β-*i*-Cinchonin ist, denn es ließ sich auch nach wiederholtem Eindampfen mit H_2NO_3 und $AgNO_3$ kein Chlor nachweisen und die daraus abgeschiedene Base, die aus trockenem Äther kristallisiert erhalten wurde, schmolz glatt bei 126°. Aus den Mutterlaugen des kristallisierenden Nitrates schied sich beim Eindampfen ein Öl ab, das keine Neigung zur Kristallisation zeigte. Es wurden deshalb neuerlich mit NH_3 und Äther die Basen abgeschieden, wobei sich wieder Hydrochlorcinchonin abschied. Die ätherische Mutterlauge mit Ätzkali getrocknet, kristallisierte in keiner Weise. Sie war so gut wie chlorfrei.

Allocinchonin und Salzsäure.

Es wurde wie beim β-*i*-Cinchonin verfahren, aber 24 Stunden im Dampfbade erwärmt. Auch hier konnten kleine Mengen von Hydrochlorcinchonin, nicht aber eine isomere Hydrochlorverbindung nachgewiesen werden.

α-*i*-Cinchonin und Bromwasserstoffsäure.

10 *g* α-*i*-Cinchoninbase wurden mit 50 *g* konstant siedender und ebensoviel bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure versetzt und solange am Dampfbade erwärmt, bis Kristallisation begann, was nach 1 Stunde der Fall war. Nun wurde mit 100 cm^3 Wasser verdünnt und vollständig erkalten lassen. Es schieden sich 6 *g* kristallisierter Verbindung ab, die bei 265 bis 266° schmolz. Die daraus durch Ammoniak in Freiheit gesetzte Base zeigte 187 bis 188° als Schmelzpunkt, welcher von dem

des Hydrobromcinchonins kaum abweicht. Im Filtrat war nur *α-i*-Cinchonin nachzuweisen.

Einwirkung von Chlor auf die Cinchoninbasen.

Zur Orientierung wurden zunächst je 10 *g* Cinchonin in 10 cm^3 konzentrierter Salzsäure gelöst, einmal unter Eiskühlung, das andere Mal bei Wasserbadtemperatur mit Chlor gesättigt. Hiebei zeigte sich, daß nur in der Geschwindigkeit des Reaktionsverlaufes ein Unterschied wahrnehmbar ist, in den Reaktionsprodukten jedoch keine Verschiedenheit besteht. Während bei Wasserbadtemperatur sofort die Abscheidung eines weißen Niederschlages begann, dauerte es in der Kälte geraume Zeit, ehe überhaupt eine Veränderung eintrat. Schließlich (nach zweistündigem Einleiten) betrug aber in beiden Fällen die Kristallisation je 8 *g*. Sie wurden aus der vierfachen Menge heißen Wassers umkristallisiert, wobei 4·5 *g* ausfielen. Aus den umkristallisierten Salzen wurden die Basen mit Ammoniak abgeschieden und aus Alkoholchloroformmischung umkristallisiert. Zur Bestimmung des Schmelzpunktes wurden die Basen gleichzeitig im Schwefelsäurebade langsam erhitzt, wobei beide bei 212° zu sintern begannen; bei 215° wurde Beginn des Schmelzens beobachtet und bei 217° waren beide gleichzeitig vollständig flüssig.

Koenigs[1] hat die Base unter Abkühlung dargestellt, während Laurent[2] dieselbe dadurch erhielt, daß er in eine warme Lösung des sauren salzsauren Cinchonins das Chlor einleitete; ferner gibt Koenigs an, daß der Schmelzpunkt verschieden gefunden wird, je nach der Dauer des Erhitzens, und zwar zwischen 202 und 230°. Wir haben sowohl das kalt wie das warm bereitete Cinchonin im Schmelzpunktsapparat langsam erhitzt und auch die Substanz erst in das auf 200° vorgewärmte Bad hineingebracht; während bei langsamem Erhitzen zwischen dem Verhalten der kalt oder warm bereiteten Produkte ein Unterschied überhaupt nicht zu bemerken war und das Schmelzen, wie oben beschrieben,

[1] Berl. Ber., *25*, 1543.

[2] Jahresber. 1847/48, 618.

verlief, zeigte sich, wenn die Substanzen in das heiße Bad gebracht wurden, insofern eine Abweichung, als das Schmelzen innerhalb eines geringen Temperaturintervalls vor sich ging, aber nicht ganz gleich hoch. Das warm bereitete Präparat schmolz bei 214 bis 215°, das kalt bereitete bei 217 bis 218°.

Allocinchonin wird in salzsaurer Lösung von Chlor ebenso wie Cinchonin in eine additionelle Verbindung übergeführt.

Als 6 *g* Allocinchonin in 10 cm^3 konzentrierter Salzsäure gelöst, 2 Stunden am Wasserbade mit Chlor behandelt wurden, war nur eine spärliche Kristallisation ausgefallen (0·5 *g*). Das Filtrat von dieser wurde mit Ammoniak gefällt. Die ausgeschiedene Base, 8 *g*, gibt in verdünnter Salpetersäure gelöst, mit Silbernitratlösung vermischt, nur eine leichte Trübung, mit Kalk geglüht aber sehr deutliche Chlorreaktion. Das Reaktionsprodukt kristallisierte aus Alkohol nur zum Teil aus. Der Rest blieb harzig.

Die kristallisierte Base zeigte den Schmelzpunkt 195 bis 198°, nach einmaligem Umkristallisieren stieg dieser auf 205 bis 206°.

0·1384 *g*, bei 100° getrocknet, gaben 0·1176 *g* AgCl.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{19}H_{22}ON_2Cl_2$	Gefunden
Cl.....	19·42	21·01

Der Schmelzpunkt liegt dem des Cinchonindichlorids so nahe, daß Identität nicht ausgeschlossen war. Während aber das Chlorhydrat und das Nitrat des Cinchonindichlorids aus Wasser sehr leicht und schön kristallisieren, gelang es bei dem Allocinchonindichlorid nicht, die beiden Salze derart zum Kristallisieren zu bringen. Es ist demnach verschieden vom Cinchonindichlorid.

Bei einer zweiten Darstellung mit mehr Material fiel beim Einleiten von Chlor etwas Trihydrochlorcinchonin aus. Die Mutterlauge gab mit Alkohol vermischt eine reichliche Fällung von Kristallen, welche das in Alkohol schwerlösliche saure

Chlorhydrat des Allocinchoninchlorids sind, und aus dem alkoholischen Filtrat konnten durch Eindampfen und Vermischen mit Alkohol weitere Mengen erhalten werden. Die durch Lösen in Wasser und Fällen mit Alkohol gereinigten Kristalle schmelzen unter sehr starker Zersetzung bei 228 und 230° und geben mit Ammoniak zersetzt das Allocinchoninchlorid vom Schmelzpunkte 205°. Auch das derart erhaltene Bichlorhydrat kristallisierte aus Wasser nicht.

α- und β-*i*-Cinchonin addieren Chlor auch in der Wärme nicht. Nach zweistündigem Einleiten bei Wasserbadwärme trat keinerlei Abscheidung ein und die mit NH_3 abgeschiedenen Basen erwiesen sich vollständig chlorfrei. Durch Überführung in das saure Jodhydrat beziehlich das neutrale Chlorhydrat wurden α-*i*- beziehlich β-*i*-Cinchonin fast vollständig wiedergewonnen.

Notizen über einige Titan- und Zinnverbindungen

von

Prof. **F. Emich.**

Aus dem Laboratorium für allgemeine Chemie an der k. k. Technischen Hochschule in Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Juni 1904.)

Vor mehr als zehn Jahren haben mein verehrter Freund Herr Univ.-Prof. Dr. K. B. Hofmann und ich eine gemeinsame Arbeit verabredet, welche die Erweiterung unserer Kenntnisse über das Titan und seine Verwandten zum Gegenstand haben hätte sollen. Da wir verhindert sind, die Versuche fortzusetzen, sei es gestattet, im folgenden kurz über die von mir in den Jahren 1893 und 1894 gewonnenen Resultate zu berichten. Unmittelbaren Anlaß hiezu geben mir die schönen Arbeiten von Ruff und seinen Schülern über das Titanfluorid.[1] Eine Prioritätsreklamation ist damit selbstverständlich nicht beabsichtigt.

I.

Über Titanfluorid und Baryumtitanfluorid. Nachdem ich bei Wiederholung von Unverdorben's Versuch[2] gleich Ruff und Ipsen kein Titanfluorid erhalten konnte, glaubte ich aus den Angaben von Hautefeuille[3] und Marignac[2] schließen zu dürfen, daß sich diese Verbindung

[1] Ber. der Deutschen chem. Gesellschaft, *1903*, 1777; *1904*, 673.

[2] Gmelin-Kraut's Handbuch, II. 2. 23, 24.

[3] Daselbst S. 6.

vielleicht beim Erhitzen gewisser Salze der Titanfluorwasserstoffsäure bilden werde.

Hautefeuille leitete bekanntlich Salzsäuregas über erhitztes Kaliumtitanfluorid und gewann kristallisiertes Titandioxyd, indem er den entstehenden Dampf durch ein glühendes Rohr streichen ließ. Hiebei mußte sich das Titan in Form einer flüchtigen, möglicherweise fluorhältigen Verbindung abgespalten haben.

Ebenso erhielt Marignac beim Erhitzen von Magnesiumtitanfluorid einen weißen, leicht löslichen Körper, den er für Titanfluorid hielt; derselbe gab mit Wasser eine trübe Lösung, die beim Eindampfen einen Fluorwasserstoff abspaltenden Sirup lieferte.

Ich habe Marignac's Versuch entsprechend abgeändert wiederholt, indem ich Baryumtitanfluorid benützte, und dabei tatsächlich Titanfluorid erhalten.

Zur Darstellung von Baryumtitanfluorid wurden 25 *g* käufliches reines Kaliumtitanfluorid in einer Platinschale in heißem Wasser gelöst und mit einer Lösung von 26 *g* kristallisiertem Chlorbaryum versetzt; der nach dem Erkalten reichlich entstandene grobkristallinische Niederschlag wurde mit kaltem Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaktion gewaschen. Die Verbindung enthielt ein halbes Molekül Kristallwasser:

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $2\,BaTiFl_6 + H_2O$
Ti	15·8	15·62
H_2O.....	2·24	2·23

Die Wasserbestimmung wurde vorgenommen, indem ich die Substanz in einem Schiffchen glühte, das sich in einem zur Hälfte mit Magnesia beschickten Rohr befand. Das Wasser wurde mittels eines getrockneten Luftstromes fortgeführt und nach dem Passieren der glühenden Magnesia in einer gewogenen Chlorcalciumröhre absorbiert. Durch Glühen mit Bleioxyd im Tiegel erhielt ich keine brauchbaren Resultate.

Beim Erhitzen gibt das Baryumtitanfluorid das Wasser nur sehr allmählich ab; zugleich entweicht stets auch etwas Fluorwasserstoff. Beim Glühen erhält man Dämpfe, welche an der Luft dicke weiße Nebel bilden und Titan enthalten.

Um, wenn möglich, auf solche Weise Titanfluorid zu gewinnen, wurde die Baryumverbindung in eine Platinretorte gebracht, welche sich in einem mit Magnesia ausgefütterten Porzellanbecher befand, der durch ein kräftiges Gasgebläse auf Gelbglut erhitzt werden konnte. Der Hals der Retorte stand mit einem Platin-U-Rohr in Verbindung, durch den Tubulus (des in die Retorte eingeschliffenen Helms) konnte ein kräftiger, sehr gut getrockneter Luftstrom geleitet werden, welcher ein Eindringen von Feuchtigkeit in das Innere des Apparates nach Möglichkeit verhinderte.

Das Baryumtitanfluorid wurde zuerst im gewöhnlichen Trockenkasten erhitzt und hierauf stundenlang in dem Apparate auf schwacher Rotglut erhalten, wobei das Kristallwasser wegging, aber keine nennenswerten Titanmengen entwichen. Hierauf wurden Helm und Vorlage nochmals gereinigt, der Apparat wieder zusammengestellt, die Vorlage mit Kohlensäureschnee und Äther gekühlt und die Retorte so hoch als möglich erhitzt. Ersteres geschah nur bei den orientierenden Versuchen in der Voraussetzung, daß das Titanfluorid sehr flüchtig sein dürfte.

Nach Beendigung des Versuches zeigte sich die stark gekühlte Vorlage fast leer, dagegen hatte sich im Retortenhals eine weiße durchscheinende feste Substanz verdichtet, welche in Wasser unter Erhitzung klar löslich war; die Lösung gab mit Fluorkalium einen reichlichen Niederschlag von Kaliumtitanfluorid. In eine glühende Platinschale geworfen, verflüchtigte sich der Körper, in lebhafte Bewegung geratend, unter Entwicklung starker weißer Dämpfe; die Platinschale lief bunt an und enthielt zum Schlusse nur eine Spur Titandioxyd.

Zur Analyse wurde eine meist nicht gewogene Menge der Substanz in Wasser gelöst, die Lösung mit Soda heiß gefällt und der Niederschlag mit Wasser gewaschen, das etwas Ammoniumcarbonat enthielt. Die eingedampften Waschwässer schieden stets Titansäure ab, die mit dem Hauptniederschlag vereinigt wurde. Das Fluor wurde als Calciumfluorid gewogen (und dieses behufs Prüfung stets noch ins Sulfat übergeführt). So wurden z. B. erhalten:

1.	0·1144 *g*	TiO_2 und	0·1985 *g* $CaFl_2$
2.	0·4162		0·7687
3.	0·4613		0·8215

Daraus ergibt sich ein Atomverhältnis von

$$\text{Titan : Fluor} = \begin{cases} 1:3\cdot6 \\ 1:3\cdot8 \\ 1:3\cdot7 \end{cases}$$

Die Substanz war wasserstofffrei.

Wenn auch diese Zahlen mit Rücksicht auf die Schwierigkeit, welche die Ausführung genauer Fluorbestimmungen bietet, keine sehr großen Abweichungen von dem theoretisch geforderten Werte von

$$1:4$$

zeigten, so wagte ich mit Rücksicht auf die unerwarteten Eigenschaften des Produktes doch damals (1893) nicht, die Verbindung als Titanfluorid $TiFl_4$ anzusprechen. Ich hatte vielmehr vor, die Versuche mit besseren Apparaten zu wiederholen, bin aber daran durch äußere Umstände verhindert worden.

Heute kann es keinem Zweifel unterliegen, daß die beim Erhitzen von Baryumtitanfluorid gewonnene Substanz tatsächlich das gesuchte Titanfluorid gewesen ist, da Ruff[1] und seine Schüler, welche bekanntlich nach anderen Methoden gearbeitet, dieselben Eigenschaften an ihm festgestellt haben.

Der in der Retorte verbliebene Rückstand stellt ein Gemisch (oder eine Verbindung?) von Baryumfluorid mit Baryumtitanfluorid dar, denn er enthält noch bedeutende Mengen von Titan. Damit steht die schlechte Ausbeute an Fluorid in Übereinstimmung; beispielsweise war die Gewichtsabnahme von 20 *g* Baryumtitanfluorid 4·5 *g* oder 23%, während die Rechnung 43% verlangt, wenn die Zersetzung nach Abgabe des Wassers im Sinne der Gleichung

$$BaTiFl_6 = BaFl_2 + TiFl_4$$

erfolgt. Daß der Rückstand kein reines Baryumfluorid sein kann, geht auch aus dem Umstand hervor, daß er Glasgefäße trübt, wenn man ihn jahrelang darin aufbewahrt.

[1] L. c.

II.

Von den gelegentlich ermittelten physikalischen Konstanten sei erwähnt, daß der Erstarrungspunkt des Titanchlorids zu —23° C., der Siedepunkt des Zinntetrajodids zu 341° C. (korr.) gefunden wurde.

Das erstere wurde von E. Merck bezogen und zeigte nach dem Fraktionieren den konstanten Siedepunkt 134·8° C. bei 735 *mm* Druck. Das letztere hatte Herr Prof. Dr. Hofmann in der üblichen Weise[1] dargestellt. Es schmolz bei 143° C., Personne[2] gibt 146° als Schmelzpunkt, 142° als Erstarrungspunkt an.

Läßt man elektrische Funken durch ein Gemisch von Wasserstoff und Titanchloriddampf schlagen, so erhält man eine reichliche Abscheidung von violetten Kristallen — offenbar Titansesquichlorid — aber kein Titan.

III.

Kaliumzinnfluorid erhält man in quantitativer Ausbeute, wenn eine Lösung von 27 *g* Zinntetrachlorid in der zehnfachen Wassermenge mit einer warmen Lösung von 57 *g* kristallisiertem Fluorkalium in der dreifachen Wassermenge versetzt wird. Der kristallinische Niederschlag wird einmal aus siedendem Wasser umkristallisiert und ist nach dem Waschen mit kaltem Wasser chlorfrei.

Analysen.

1. 2·6786 *g* geben, bei 120° getrocknet, 0·1505 *g* ab;
2. 1·8345 *g* geben nach dem Abrauchen mit Schwefelsäure 1·823 *g* Kaliumsulfat + Zinnoxyd[3];

---

[1] Dammer's Handbuch der anorg. Chem. II. 1. 675.

[2] Daselbst 676.

[3] Die Zerlegung mit Schwefelsäure wird im Platintiegel vorgenommen; hierauf wird die Masse in einen Porzellantiegel gebracht und wiederholt unter Zusatz von Ammoniumcarbonat geglüht. Der Rückstand reagiert auf Lackmus deutlich sauer, doch ist dies auch der Fall, wenn man in gleicher Weise mit einem Gemisch von Kaliumsulfat und Zinnoxyd verfährt. Die zurückbehaltene Säuremenge scheint aber nicht wägbar zu sein, beispielsweise gaben 2·5315 *g* des Gemisches nach dem Abrauchen u. s. w. wieder 2·5316 *g* Rückstand.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $K_2SnFl_6 + H_2O$
Wasser.....	5·62	5·49
Kaliumsulfat + + Zinnoxyd	98·9	98·8

Das Salz bildet glasglänzende, luftbeständige Kriställchen, welche im trockenen Zustande Glas (wenigstens im Laufe von zehn Jahren) nicht angreifen. Konzentrierte Schwefelsäure entwickelt in der Wärme Fluorwasserstoff.

Baryumzinnfluorid erhält man in analoger Weise.

Beispielsweise wurden 20 *g* rauchende Fluorwasserstoffsäure mit 50 cm^3 Wasser verdünnt, 13 *g* Zinntetrachlorid unter zeitweiser Kühlung hinzugefügt und die völlig klare Lösung mit einer solchen von 12 *g* Chlorbaryum versetzt. Von einer kleinen Menge Baryumsulfat abfiltriert, schied die Lösung nach zwölf Stunden Kristalle ab, welche (unter Verlust von viel Zeit und Material) aus Wasser so oft umkristallisiert wurden, bis die Chlorreaktion ausblieb.

Analysen:

1. 1·3952 *g* geben, bei 120° getrocknet, 0·1850 *g* ab;
2. Beim Abrauchen mittels konzentrierter Schwefelsäure erhielt man aus 1·2102 *g* wasserfreiem Salz 1·2532 *g* Baryumsulfat + Zinnoxyd d. h.:

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $BaSnFl_6 + 3H_2O$
H_2O.....	13·3	12·7

		Berechnet für $BaSnFl_6$
$BaSO_4 + SnO_2$.....	103·6	103·8

Das Salz bildet glänzende Blätter, welche etwa wie Borsäure aussehen, bei vieljährigem Aufbewahren in Glasgefäßen diese etwas angreifen und beim Erwärmen mit Schwefelsäure Fluorwasserstoff entwickeln.

Über die Färbung der Boraxperle durch kolloidal gelöste Edelmetalle

von

Julius Donau.

Aus dem Laboratorium für allgemeine Chemie an der k. k. Technischen Hochschule in Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Juni 1904.)

Gelegentlich der Versuche, kolloidale Goldlösungen herzustellen,[1] habe ich das Verhalten des Borax zu Goldsalzen in Betracht gezogen und dabei die Wahrnehmung gemacht, daß Goldchloridchlorwasserstoff im schmelzenden Borax zu kolloidalem Gold reduziert und dieses von der Perle mit purpurner Farbe gelöst wird.

Dies gab den Anlaß zu der vorliegenden Arbeit, welche den Zweck verfolgte, dieses Verhalten des Borax analytisch zu verwerten und womöglich auch andere Edelmetalle auf ähnliche Art nachzuweisen. Hiebei zeigte sich, daß auch die Platinmetalle und das Silber der Perle bestimmte Färbungen verleihen, die mit der Farbe der betreffenden kolloidalen Lösungen zum Teil identisch sind. Die anscheinend große Empfindlichkeit dieser Reaktionen ließ von vornherein eine Nützlichkeit derselben für die qualitative Analyse erwarten.

Gold.

Wenn man die Boraxblase mit einer verdünnten Goldsalzlösung befeuchtet und dann zur Perle verschmilzt, so wird diese rubinrot gefärbt; es ist hiebei aber zu beachten, daß bei

[1] Monatshefte für Chemie, Bd. 25.

längerem Erhitzen der kolloidale Zustand des Goldes verschwindet und die Perle erst blau bis grünlichblau, endlich farblos wird. Sind größere Goldmengen zugegen, so wird die Perle nach längerem Erhitzen leberfarbig bei auffallendem und blau bei durchfallendem Lichte.

Um die Brauchbarkeit dieser Reaktion für analytische Zwecke zu prüfen, wurden Versuche über Empfindlichkeit und Einfluß fremder Stoffe angestellt.

In Bezug auf die Empfindlichkeit wurde festgestellt, daß eine Lösung, welche 0·7 *mg* Gold im cm^3 enthält, eine zuerst rubinrote, dann blaue Perle gibt; auch mit der auf das Dreißigfache verdünnten Lösung kommt die Reaktion noch zu stande. Da eine Perle von etwa 1 *mm* Durchmesser durch 1 *mg* der letztgenannten Lösung noch rot gefärbt wird, ergibt sich die kleinste absolute Menge nachweisbaren Goldes zu 0·025 *µg* (= 0·000025 *mg*). Über die Empfindlichkeit anderer Goldreaktionen ist das Nähere aus der am Schlusse angegebenen Zusammenstellung zu entnehmen.

Einfluß fremder Stoffe. Alkalisalze tun der Reaktion keinen Abbruch, nur tritt z. B. bei Anwesenheit großer Kochsalzmengen an Stelle der roten Farbe eine violette auf, wobei auch die Empfindlichkeit der Reaktion infolge der in solchen Fällen eintretenden Trübung etwas leidet.

Kieselsäure und Wasserglas, welche die Rotfärbung des Kokonfadens verhinderten[1] (vermutlich wegen kolloidal gelöster Kieselsäure, die, über das in weit geringerer Menge vorhandene Kolloid der Seide siegend, das gebildete Goldkolloid in sich aufnimmt), erwiesen sich dieser Reaktion gegenüber als indifferent. Ebenso zeigte sich Eisen als harmlos, was im Gegensatz zu seiner Wirkung auf die mit kolloidalem Gold gefärbte Seidenfaser besonders hervorgehoben sei. Zwar reagierte die Perle im heißen Zustand auf die färbende Kraft der Eisensalze, aber beim Erkalten trat die Purpurfärbung selbst bei Anwesenheit größerer Eisenmengen doch auf. Anders verhält es sich mit dem Einfluß des Platins und der dazugehörigen Metalle. Beträgt die Menge des Platins weniger als 6 % von

[1] L. c.

der des Goldes, so läßt sich dieses in der Perle eben noch erkennen. Bei höherem Platingehalt wird die Purpurfärbung verdeckt. Die Goldreaktion bleibt aus, wenn freie Schwefelsäure oder freie Halogene in der zu prüfenden Lösung enthalten sind, indem sich das Gold metallisch ausscheidet und als solches in der Perle herumschwimmt. Freie Salzsäure hingegen ist ohne Einfluß auf die Reaktion.

Über einige durchgeführte Beispiele wird am Schlusse berichtet werden.

Silber.

Silber färbt bekanntlich Glasflüsse und, wie ich kürzlich gezeigt habe, auch eine entsprechend vorbereitete Faser gelb. In gleicher Weise vermag auch der schmelzende Borax Silber mit gelber Farbe zu lösen.[1]

Um die Färbung zu erhalten, wird wie oben der Borax teilweise entwässert, die noch heiße Blase mit der Silberlösung benetzt und hierauf zur Perle verschmolzen. Anfangs ist diese ganz farblos; erst nach 1 bis 2 Minuten langem Erhitzen erscheint die charakteristische Farbe. (Es ist zweckmäßig, die Perle in kürzeren Zeiträumen aus der Flamme zu ziehen, weil man sonst die Färbung, die auch hier nach zu langem Erhitzen wieder verschwindet, leicht übersehen kann.) Die gelbe Perle erscheint im durchfallenden Lichte völlig klar,[2] im auffallenden mehr oder minder stark opalisierend.

Die Empfindlichkeit dieser Reaktion wurde wie oben geprüft und es ergab sich, daß schon 0·18 μg Silber der Perle eine charakteristische Färbung verleihen (vergl. Tabelle).

Von dem Einfluß fremder Substanzen gilt das beim Gold Gesagte, nur kann hinzugefügt werden, daß sich auch eine ammoniakalische Chlorsilberlösung zur Reaktion gut eignet.

---

[1] Da wässerige stabile kolloidale Silberlösungen von gelber Farbe meines Wissens bisher noch nicht dargestellt worden sind, soll nicht mit Bestimmtheit behauptet werden, daß es sich hier auch um eine kolloidale Lösung handelt.

[2] Vergl. Rammelsberg, Mineralchemie, p. 7.

Platin.

Die bekannte Farbe des kolloidalen Platins tritt auch in der Boraxperle auf, wenn man wie oben den Boraxschaum mit einer verdünnten Platinlösung befeuchtet und zur Perle verschmilzt, welche dann im durchfallenden Lichte rehbraun, im auffallenden milchig getrübt erscheint. Es dürfte keinem Zweifel unterliegen, daß es sich auch hier um eine kolloidale Lösung des Platins handelt.

Versuche über die Empfindlichkeit dieser Reaktion ergaben, daß 0·05 μg Platin genügen, um eine kleine Perle zu färben. Auch hier wird nach längerem Erhitzen die Perle farblos, doch dauert es bis zum völligen Verschwinden der Färbung länger als bei der durch Gold gefärbten Perle.

Von dem Einfluß anderer Stoffe gilt im allgemeinen auch hier das oben erwähnte. Goldsalze verdecken die Braunfärbung der Perle nur dann, wenn die Goldmenge das Fünfzehnfache von der des Platins übersteigt, in welchem Falle die Perle braunrot bis violettrot erscheint, also die Gegenwart von Platin nicht mehr sicher zu erkennen ist. Weil aber der kolloidale Zustand des Goldes beim Erhitzen früher vergeht als der des Platins, so kann man dieses, im Falle ersteres nicht gar zu sehr überwiegt, bei längerem Erhitzen in der Regel doch noch erkennen.

Von den übrigen Platinmetallen, bei welchen das beim Platin angegebene Verfahren eingehalten wurde, geben das Iridium und Osmium eine dem Platin ähnliche Färbung, jedoch ohne Trübung bei auffallendem Lichte. Rhodium färbt die Perle auch braun, doch erscheint sie im auffallenden Lichte schiefergrau. Palladium und Ruthenium färben die Perle schwarz.

Um die Brauchbarkeit dieser Reaktionen für praktische Fälle zu erproben, wurden verschiedene Versuche angestellt; so z. B. gelang es leicht, 0·05 μg Gold, 0·5 μg Platin, 5 μg Silber in je 5 g eines Gemenges von Eisenoxyd, Kupferoxyd, Quarz- und Kalksand nachzuweisen. Das hiebei in Anwendung gekommene

Verfahren stimmte im wesentlichen mit dem andernorts[1] angegebenen überein. Durch entsprechende Trennungsmethoden konnten die Edelmetalle natürlich auch nebeneinander aufgefunden werden.

Zum Schlusse sei eine übersichtliche Zusammenstellung angegeben, aus welcher zu entnehmen ist, daß die hier beschriebenen Perlenreaktionen auf Gold, Silber und Platin die bisher bekannten makrochemischen Reaktionen an Empfindlichkeit übertreffen.

I. Gold.	Mikromilligramm
Makrochemisch in der Eprouvette nach Carnot[2] oder Döring	0·25
Makrochemisch mittels der Boraxperle	0·025
Mikrochemisch durch Zinnchlorür[3]	2
Mikrochemisch durch kolloidale Färbung der Faser[4]	0·002
Spektralanalytisch[5]	0·13

II. Silber.	
Makrochemisch in der Eprouvette als Chlorsilber	1
Makrochemisch mittels der Boraxperle	0·18
Mikrochemisch, Chlorsilberreaktion[3]	0·1
Spektralanalytisch[5]	0·05

III. Platin.	
Makrochemisch, in der Eprouvette. Färbung durch Jodkalium[6]	0·25
Makrochemisch mittels der Boraxperle	0·05

[1] L. c.

[2] Die Empfindlichkeit der makrochemischen Reaktionen ist auf eine Gesamtflüssigkeitsmenge von $^1/_4$ *cm*³ berechnet. Über die Carnot'sche Reaktion (Erzeugung von Goldpurpur) vergl. Dammer, Handbuch der anorganischen Chemie, III. Bd., p. 763, oder C. r., *97*, 105. Über die Döring'sche Methode (Rotfärbung der Filterasche) vergl. Berg- und Hüttenm. Zeitung, 1900, 59.

[3] Behrens, Mikrochemische Analyse, 6. Aufl.

[4] Donau, Monatshefte für Chemie, *25*.

[5] Annalen der Physik, V, 1901, 936.

[6] Ber. der Deutschen chem. Ges., *14*, 693 *a*; Chem. News, *43*, 75.

	Mikro-milligramm
Mikrochemisch, als Thallochlorplatinat[1]	0·005
Spektralanalytisch[2]	0·13

Vergleichshalber kann hinzugefügt werden, daß eine Kobalt- oder Chromperle etwa 0·2 beziehungsweise 0·3 μg Metall erfordert, um deutlich gefärbt zu werden.

[1] Behrens, Mikrochemische Analyse, 6. Aufl.

[2] Annalen der Physik, V, 1901, 936.

Zur Theorie des Verseifungsprozesses

von

R. Fanto.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Hochschule für Bodenkultur in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Juni 1904.)

Die Verseifung von Fetten durch Alkalien war schon mehrfach Gegenstand eingehender Untersuchungen, ohne daß in dieser Frage eine endgültige Entscheidung zu erzielen gewesen wäre. Der dabei stattfindende Vorgang wird, und dies ist die ältere, ziemlich allgemeine Anschauung, als quadrimolekulare Reaktion aufgefaßt, indem auf ein Molekül Triglyzerid gleichzeitig 3 Moleküle KOH einwirken. Geitel[1] hält diese Auffassung für unrichtig und hat zu beweisen versucht, daß die Reaktion nicht quadrimolekular, sondern stufenweise verläuft, d. h. sich aus drei aufeinanderfolgenden bimolekularen Reaktionen zusammensetzt, deren Geschwindigkeitskonstanten nicht gleich sind, sondern, $K_1 > K_2 > K_3$, sich annähernd wie 3 : 2 : 1 verhalten.

Der von ihm zur Beweisführung eingeschlagene Weg, die messende Verfolgung des Reaktionsverlaufes in homogener Lösung, kann aber auf den vorliegenden Fall nur dann angewendet werden, wenn es gelingt, ein Lösungsmittel ausfindig zu machen, das sowohl Fett als auch Alkali und Verseifungsprodukte in ausreichender Menge zu lösen vermag, ohne sich selbst an der Reaktion zu beteiligen. Geitel hat nun

[1] Journal für prakt. Chemie, 1897 (55), 429.

seine Versuche mit äthylalkoholischer Kalilauge ausgeführt. Ein Umstand, den er allerdings nicht berücksichtigen konnte, da derselbe erst ein Jahr nach seiner Publikation zur allgemeinen Kenntnis gelangte, machte die Beweiskraft der Geitel'schen Versuche vollkommen zu nichte.

Henriques[1] hat nachgewiesen, daß sowohl in der Kälte als in der Wärme bei Anwesenheit geringer Mengen von Alkali die einsäurigen Alkohole das dreisäurige Glyzerin schon nach ganz kurzer Einwirkungsdauer (einige Minuten) vollständig oder zum allergrößten Teile unter Bildung der betreffenden Fettsäurealkylester verdrängen. Bei Besprechung der experimentellen Versuche Geitels, die er Scheinbeweise nennt, schreibt er, in richtiger Erkenntnis derselben: »Daß Geitel hier Äthylester, rein oder mit Glyzeriden gemischt, unter Händen hatte und daß hiefür alle seine experimentellen Angaben stimmen, ist ohneweiters ersichtlich.«

Neuerdings hat nun Lewkowitsch,[2] ein Anhänger der Geitel'schen Theorie, eine Reihe von Versuchen angestellt, deren Ergebnisse er für die stufenweise Verseifung beweiskräftig hält.

Auf dieselben näher einzugehen halte ich schon deswegen für unnötig, da von Balbiano[3] gezeigt wurde, daß den Versuchsresultaten von Lewkowitsch keinerlei Beweiskraft innewohne, ja daß sie zum Teile mehr zu Gunsten der älteren Theorie sprechen; weiter, daß bei der unvollständigen Verseifung von Tribenzoin mit wässeriger Kalilauge reines Tribenzoin zurückbleibt und andrerseits bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf überschüssiges Glyzerin wiederum reines Tribenzoin sich bildet, also weder bei der Verseifung noch bei der Esterifizierung Zwischenprodukte, wie Di- oder Monobenzoin auftreten, Tatsachen, die mit der Theorie der stufenweisen Verseifung, wie sie von Geitel aufgefaßt wird, nicht in Einklang zu bringen sind. Aus diesen Versuchsergebnissen leitet Balbiano ab, daß der Verseifungsprozeß nicht stufen-

[1] Zeitschrift für angew. Chemie, 1898, 700.

[2] Ber. der Deutschen chem. Gesellschaft, *33*, 89 (1900).

[3] Gazz. chim., *32* (1), 265 (1902); Ber. der Deutschen chem. Gesellschaft, *35*, 1571 (1903); *1*, 155 (1904).

weise erfolgen kann. Hiezu wäre noch zu bemerken, daß sowohl Lewkowitsch als auch Balbiano in inhomogenem System gearbeitet haben, was für den scheinbaren Verlauf der Reaktion nichts weniger als belanglos ist.

Gegen die scheinbar einfachere Annahme der direkten oder besser der quadrimolekularen Verseifung lassen sich nun aber schwerwiegende Bedenken theoretischer Natur geltend machen. Reaktionen höherer Ordnung sind nämlich sehr selten und verlaufen in der Regel nur mit ganz geringer Geschwindigkeit; der größte Teil scheinbar hochmolekularer Reaktionen hat sich in eine Reihe stufenweise sich abspielender Reaktionen niedrigerer Ordnung auflösen lassen. Es sei hier nur auf die Untersuchungen von Knoblauch[1] über die Geschwindigkeit der Verseifung der Ester mehrbasischer Säuren hingewiesen. In dem von ihm untersuchten Falle, Verseifung des Diäthylbernsteinsäureesters durch Natronlauge, verläuft die Reaktion nicht, wie man anfänglich anzunehmen geneigt wäre, trimolekular, sondern sie setzt sich aus zwei Reaktionen zweiter Ordnung mit verschiedener Geschwindigkeitskonstante zusammen.

Da es mir bis jetzt nicht gelungen ist, ein geeignetes Lösungsmittel ausfindig zu machen, andrerseits aber die Untersuchung des Reaktionsverlaufes in inhomogener Lösung wenig aussichtsreich erschien, in Anbetracht der auf diesem Gebiete noch herrschenden Unsicherheit, mußte der Versuch einer prinzipiellen Entscheidung dieser Frage vorderhand zurückgestellt werden.

Es ist nun ohneweiters einleuchtend, daß die Reaktion auch dann als stufenweise verlaufend charakterisiert ist, wenn es gelingt, bei Anwendung eines inhomogenen Systems die bei dieser Reaktion notwendig auftretenden Zwischenprodukte zu fassen. Die Isolierung dieser Stoffe würde aber, wie schon Geitel fand, ziemlich bedeutende experimentelle Schwierigkeiten bieten; sie ist aber gar nicht notwendig.

Denken wir uns in einem partiell verseiften Fette, nach Zersetzung der Seife durch eine geeignete Säure, einerseits die

---

[1] Zeitschrift für physik. Chemie, *26*, 96 (1898).

Zunahme der Säurezahl bestimmt, andrerseits aber die bei der Verseifung abgespaltene Menge Glyzerin, so wird nun die gefundene Glyzerinmenge entweder der Zunahme der Säurezahl, also dem in Reaktion getretenen Kali, entsprechen, oder sie wird kleiner sein. Im ersten Falle erfolgte die Verseifung quadrimolekular, wenigstens praktisch, im zweiten stufenweise, und zwar unbedingt; im letzteren Falle wäre die Frage endgültig gelöst. Erscheint aber die Verseifung praktisch quadrimolekular, so ist dadurch der Verlauf der Reaktion noch nicht genügend aufgeklärt, da sie möglicherweise doch stufenweise erfolgen kann. Es sei z. B. die Geschwindigkeit der ersten Reaktion K_1, der zweiten K_2, der dritten K_3 gesetzt, $K_1 < K_2 < K_3$, so kann, wenn das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten K_2/K_1 K_3/K_2 sehr groß ausfällt, die in Wirklichkeit stufenweise verlaufende Reaktion als eine quadrimolekulare erscheinen. Die durch R_1 gebildete kleine Menge Diacylhydrin wird nach 2 sehr rasch in Monoacylhydrin und dieses noch rascher in Glyzerin und Fettsäure verwandelt, so daß in keinem Momente irgend größere analytisch bestimmbare Mengen des Di- und Monoproduktes vorhanden sind. Außer den bereits vorher besprochenen Grenzfällen gibt es also noch eine dritte Möglichkeit, die allerdings für die Praxis ganz bedeutungslos ist und nur theoretisches Interesse besitzt: »Die Reaktion verläuft genau genommen wohl stufenweise, praktisch aber quadrimolekular.« Dieser dritte Fall ist aber nach der Geitel'schen Auffassung des Reaktionsverlaufes unmöglich.

Verhalten sich nun die Reaktionsgeschwindigkeiten, wie Geitel behauptet und zu beweisen versuchte, wirklich wie 3 : 2 : 1, so ist es klar, daß es unter Einhaltung gewisser Versuchsbedingungen gelingen müsse, Di- oder Monoacylhydrin zu isolieren beziehungsweise dessen Vorhandensein im partiell verseiften Fette analytisch nachzuweisen. Gelingt dies auch unter den für stufenweise Verseifung günstigsten Bedingungen nicht, so ergibt sich hieraus wohl mit einiger Sicherheit, daß entweder von einer stufenweisen Verseifung überhaupt nicht die Rede sein kann oder daß zumindest das Geitel'sche Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten im Falle

der Fettverseifung durch Alkali nicht Platz greift. Allerdings muß nun noch berücksichtigt werden, daß die Verseifung in inhomogener Lösung schon deswegen mehr den Charakter einer quadrimolekularen annehmen wird, weil die Reaktion wohl größtenteils nur an der Berührungsfläche der Flüssigkeiten stattfindet und bei relativ kleiner Diffusionsgeschwindigkeit die Weiterveränderung etwa gebildeten Di- oder Monoacylhydrins mehr begünstigt erscheint als die Spaltung frischen Fettes.

Auch diese Betrachtung zeigt deutlich, daß eine endgültige Aufklärung des Sachverhaltes auf analytischem Wege nur dann zu erwarten ist, wenn dieser zur Annahme der stufenweisen Verseifung führt, d. h. wenn es gelingt, Anhaltspunkte für die intermediäre Bildung von Mono- und Diacylhydrin zu gewinnen; wenn dies aber, und das ist das nächste Ergebnis der vorliegenden Untersuchung, nicht der Fall ist, so kann nur gesagt werden, daß die Verseifung der Fette praktisch quadrimolekular erfolgt. Zu demselben Resultate ist Balbiano durch seine Versuche gekommen; er läßt nur außeracht, daß, wie oben angedeutet, der Verseifungsprozeß praktisch wohl quadrimolekular, eigentlich aber doch stufenweise vor sich gehen kann. Zur Aufklärung wird es, wie ich glaube, wohl nötig sein, neuerlich auf die messende Verfolgung des Reaktionsverlaufes zurückzukommen. Dies soll geschehen, sobald ein passendes Lösungsmittel gefunden sein wird.

Meine ersten Versuche waren natürlich dahin gerichtet, in homogener Lösung zu arbeiten. Als Lösungsmittel wurde Isobutylalkohol verwendet. Dabei habe ich dieselben Erfahrungen gemacht, die Henriques (l. c.) schon vor mehreren Jahren veröffentlicht hat; ich kann nun seine Versuchsergebnisse vollinhaltlich bestätigen. Es sei nur erwähnt, daß bei einem derartigen Versuche — Leinöl wurde mit einem Drittel der von der Theorie verlangten Menge alkoholischer Kalilauge eine halbe Stunde auf 60° C. erwärmt — einerseits das gesamte vorhandene Glyzerin abgespalten war, andrerseits im isolierten Äthylester (ohne weitere Reinigung) 95% des theoretisch vorhandenen Alkoxyls gefunden wurden. Beides, Glyzerin und Alkoxyl, wurden nach dem Jodidverfahren bestimmt.

Die Versuche, Pyridin als Lösungsmittel zu verwenden, scheiterten, da damit ein während der Verseifung homogen bleibendes System nicht zu erzielen war. Vom Arbeiten in homogener Lösung mußte nun natürlich abgesehen werden.

Die Versuche, die mit sehr verdünnten wässerigen Kalilösungen ($n/_{10}$ und $n/_4$) vorgenommen wurden, führten zu keinem Resultate, da es sich herausstellte, daß derartig verdünnte Lösungen nur äußerst langsam auf Fette einwirkten. Des weiteren kam durchwegs eine wässerige Normallösung von Kalilauge zur Verwendung. Die Versuchsanordnung war folgende: Das Fett wurde in ein 25 *cm* langes, zylindrisches Gefäß von 3·5 *cm* Diam. gewogen und dasselbe nach Zusatz der Kalilösung mit einem aufrechtstehenden Rückflußkühler mit Hugershoff'scher Rührvorrichtung in Verbindung gesetzt. Der Zylinder wurde sechs respektive drei Stunden unter starkem Rühren (mittels Turbine) im siedenden Wasserbade belassen. Das Reaktionsgemisch wurde mit heißem Wasser in einen Kolben gespült, mit Äther nachgewaschen, mit Essigsäure zersetzt, abkühlen gelassen, im Scheidetrichter mit Äther ausgeschüttelt, das Wasser wiederholt mit Äther, der Äther bis zum Verschwinden der sauren Reaktion der Waschflüssigkeit mit Wasser gewaschen. Die vereinigten wässerigen Flüssigkeiten wurden auf 70 cm^3 eingekocht, in einem Meßkolben auf 100 cm^3 aufgefüllt und in 5 cm^3 dieser Flüssigkeit das Glyzerin nach dem Jodidverfahren bestimmt. Die ätherische Fett-Fettsäurelösung wurde in einen gewogenen Kolben gebracht, der Äther, zuletzt im luftverdünnten Raume, abdestilliert und schließlich das Gemisch bei 100° C. im partiellen Wasserstoffvakuum zwei bis drei Stunden lang getrocknet. In einem aliquoten Teile des so behandelten Fett-Fettsäuregemisches wurde die Säurezahl bestimmt. Aus der Zunahme dieser Säurezahl gegenüber der dem ursprünglichen Fette eigentümlichen ließ sich mit hinreichender Genauigkeit die in Reaktion getretene Kalimenge berechnen. Es ist ohneweiters klar, daß bei vollständig durchgeführter Verseifung für ein Molekül abgeschiedenes Glyzerin drei Moleküle Kali verbraucht werden, daß aber bei Unterbrechung des Prozesses das Verhältnis 1 : 3 bei Vorhandensein von Di- und

Monoacylhydrinen nicht vorliegen kann. Die Versuche waren unter den für stufenweise Verseifung günstigsten Bedingungen angeordnet (Verwendung unzureichender Kalimengen und rechtzeitige Unterbrechung des Prozesses). Zur Verarbeitung gelangte ein käufliches Olivenöl, selbst ausgeschmolzener Talg, reines Tristearin und ein Präparat unter der Bezeichnung Trioleïn, das aber eine Säurezahl von 23 und eine Verseifungszahl von 200 besaß, gegenüber den theoretischen 0 und 190. Den Versuch mit diesem Präparate halte ich infolgedessen auch nicht für konkludent.

Das zu den folgenden Versuchen verwendete Olivenöl besaß eine Säurezahl von 1·9 und eine Verseifungszahl von 190·9; der Glyzeringehalt (nach dem Jodidverfahren) betrug 10·3%.

I. 19·133 *g* Öl wurden mit 25 cm^3 $n/_1$ KOH versetzt, wie oben beschrieben 6 Stunden erwärmt, zersetzt und ausgeschüttelt. 5 cm^3 des Glyzerinwassers lieferten 0·0857 *g* AgJ = 0·0336 *g* Glyzerin, einer Gesamtmenge von 0·672 *g* Glyzerin entsprechend. Das drei Stunden lang getrocknete Fett-Fettsäuregemisch wog 18·7817 *g* und besaß eine Säurezahl von 66·7. Daraus berechnet sich ein Kaliverbrauch von 1·2185 *g*. Bei quadrimolekularer Verseifung würde diesem entsprechen:

Glyzerin ..... 0·666 *g*,
gefunden Glyzerin ..... 0·672 *g*.

Dieser Versuch wurde noch weiter ausgeführt. Wenn auch sehr unwahrscheinlich, war doch die Möglichkeit vorhanden, daß eines der eventuell gebildeten Zwischenprodukte in Wasser löslicher sei als in Äther. Es hätte sich dann in dem mit Äther ausgeschüttelten Glyzerinwasser befinden müssen. Die von der Glyzerinbestimmung übriggebliebenen zirka 95 cm^3 wurden mit einem Überschuß von $n/_1$ Kalilauge längere Zeit gekocht und dann mit Essigsäure angesäuert. Bei Anwesenheit nachweisbarer Mengen eines Zwischenproduktes hätte eine Trübung von ausgeschiedener Fettsäure auftreten müssen. Die Flüssigkeit blieb aber vollständig klar. Der restliche Teil des Fett-Fettsäuregemisches wurde in Äther gelöst, die der bereits ermittelten Säurezahl entsprechende Menge von Kalilauge zugesetzt und dann durch Zusatz einer genügenden Menge Calciumacetat die Kaliseife in Calciumseife umgewandelt. Es trat zwar Emulsionsbildung ein, doch schied sich dieselbe nach mehrtägigem

Stehen gut ab. Die Ätherfettlösung, in der die Calciumseife suspendiert war, ließ sich auf diese Weise vollkommen auswaschen. Schließlich wurde von der Seife abfiltriert, der Äther abdestilliert und im zurückbleibenden Fett Säurezahl, Verseifungszahl und Glyzerin bestimmt. Es wurde gefunden: S. Z. 2·0, V. Z. 190·0, Glyzerin 10·21. Die Übereinstimmung dieser Zahlen mit den im ursprünglichen Öl gefundenen, und zwar: S. Z. 1·9, V. Z. 190·9, Glyzerin 10·3, beweisen, daß in dem nach Entfernung des verseiften Ölanteiles zurückbleibenden Fett keine auf stattgehabte stufenweise Verseifung hindeutende Anteile sich befanden. Endlich wurde noch die Calciumseife nach dem Waschen und Trocknen der Behandlung mit Jodwasserstoffsäure unterzogen; wie erwartet lieferte dieselbe keine Spur von Jodsilber, war also frei von glyzerinhältigen Zwischenprodukten.

II. 30·576 *g* Öl wurden mit 25 *cm*³ $n/_1$ KOH drei Stunden lang wie oben erhitzt und weiter behandelt. 5 *cm*³ des Glyzerinwassers lieferten 0·077 *g* AgJ = 0·0302 *g* Glyzerin, einer Gesamtmenge von 0·604 *g* Glyzerin entsprechend. Das Fett-Fettsäuregemisch wurde drei Stunden lang getrocknet, wog 30·1643 *g* und besaß eine Säurezahl von 37·2. Daraus berechnet sich ein Kaliverbrauch von 1·0648 *g*. Bei quadrimolekularer Verseifung würde diesem entsprechen:

Glyzerin ..... 0·582 *g*,
gefunden Glyzerin..... 0·604 *g*.

III. 22·674 *g* Rindstalg, der eine Säurezahl von 1·1 besaß, wurde mit 25 *cm*³ $n/_1$ KOH drei Stunden lang wie oben erhitzt und dann weiter verarbeitet. 5 *cm*³ des Glyzerinwassers lieferten 0·0542 *g* AgJ = 0·02125 *g* Glyzerin, einer Gesamtmenge von 0·425 *g* Glyzerin entsprechend. Das Fett-Fettsäuregemisch wurde zwei Stunden lang getrocknet, wog 22·378 *g* und besaß eine Säurezahl von 36·1. Daraus berechnet sich ein Verbrauch von 0·7832 *g* Kali. Bei quadrimolekularer Verseifung würde diesem entsprechen:

Glyzerin ..... 0·428 *g*,
gefunden Glyzerin..... 0·425 *g*.

IV. Zum Versuche wurde Tristearin[1] verwendet. Gewogen wurden 8·4475 *g*; mit 15 *cm*³ $n/_1$ KOH drei Stunden lang wie oben erhitzt, mit Essigsäure zersetzt und, wegen der verhältnismäßig geringen Löslichkeit der

[1] Die Substanz zeigte einen Schmelzpunkt von 70 bis 71°. Einmaliges Umkristallisieren aus heißem Benzol veränderte denselben nicht. Trotzdem besaß sie S. Z. von 1·8 und V. Z. 191·6 gegenüber den von der Theorie geforderten 0 und 189.

Stearinsäure in Äther, mit heißem Benzol ausgeschüttelt. Der wässerige Anteil wurde mit heißem Benzol, die Benzollösung mit heißem Wasser wieder bis zum Verschwinden der sauren Reaktion in der letzten Waschflüssigkeit gewaschen. 5 cm^3 des Glyzerinwassers lieferten 0·0415 g AgJ = 0·01627 g Glyzerin, einer Gesamtmenge von 0·3254 g Glyzerin entsprechend. Das Fett-Fettsäuregemisch, zwei Stunden lang getrocknet, wog 8·2587 g und besaß eine Säurezahl von 74·7. Daraus berechnet sich ein Kaliverbrauch von 0·602 g. Bei quadrimolekularer Verseifung würde diesem entsprechen:

Glyzerin..... 0·3290 g,
gefunden Glyzerin .. 0·3254 g.

Schließlich sei noch erwähnt, daß beim Versuche mit Trioleïn, den ich wegen der unreinen Beschaffenheit der Substanz nicht für beweisend ansehe, bei ganz gleicher Behandlungsweise ein Verlust von 3·5% Glyzerin gegenüber der dem Kaliverbrauch entsprechenden Menge resultierte.

Bei Betrachtung der Versuchsresultate fällt sofort auf, daß bei den mit Olivenöl angestellten Versuchen mehr Glyzerin gefunden wurde, als der verbrauchten Kalimenge entspricht. Da nicht anzunehmen ist, daß sich bei 100° C. das Wasser verseifend an der Reaktion beteiligt, mußte dieser Umstand eine andere Ursache haben. Bei Versuch II, bei dem das Plus den Betrag von 3% noch übersteigt, wurde bei verhältnismäßig sehr gutem und konstantem Vakuum (22 *mm*, während dasselbe bei Versuch I zwischen 40 und 60 *mm* schwankte) drei Stunden lang bei 100° C. getrocknet. Ein zu Anfang der dritten Stunde in das Kühlerrohr eingelegtes angefeuchtetes blaues Lackmuspapier färbte sich in ganz kurzer Zeit deutlich rot; da das Fett-Fettsäuregemisch solange gewaschen worden war, bis das Waschwasser nicht mehr sauer reagierte, also die Essigsäure schon zu Beginn der Trocknung nicht mehr vorhanden war, eventuelle Spuren aber jedenfalls während des zweistündigen Trocknens gänzlich entfernt worden waren, so ist diese Rötung nur dadurch zu erklären, daß bei dieser Temperatur und diesem niederen Druck sich bereits Anteile eines sauer reagierenden Stoffes verflüchtigen. Daraus ließe sich natürlich zwanglos ein geringerer Kaliverbrauch und dementsprechend das Plus an Glyzerin erklären. Es hat den Anschein, als ob diese flüchtige Säure durch bei der Verarbeitung auch unter so schonenden Bedingungen nicht ganz zu verhindernde Oxydation gebildet wird. Beim Talg, der nur

wenig, und beim Tristearin, das durch Oxydation gar nicht angegriffen wird, ist ein Plus an Glyzerin auch nicht aufgetreten, sondern im Gegenteil ein kleines, durch normale Arbeitsverluste bedingtes Minus.

Wenn nun auch bei den Versuchen mit Olivenöl die Differenzen im Glyzerinkaliverhältnis nicht groß sind und gerade in entgegengesetzter Richtung liegen, wie wenn die Verseifung stufenweise erfolgt wäre, haben dieselben durch den erwähnten Umstand doch etwas an Beweiskraft eingebüßt. Immerhin berechtigten mich aber die Erfahrungen, die ich bei Versuch I gemacht habe, dann die Resultate der Versuche mit Talg und Tristearin, die mit möglichster Exaktheit ausgeführt wurden — immer nur bezüglich Verseifung von Fett mit Kali in inhomogener Lösung — zu den Behauptungen:

1. Das Vorhandensein von Di- und Monoacylhydrinen in partiell verseiften Fetten ist nicht nachweisbar.

2. Die Verseifung von Fetten durch Kali in inhomogener Lösung verläuft praktisch quadrimolekular.

Über die Zusammensetzung des Fettes aus den Früchten der Dipterocarpus-Arten

von

Dr. J. Klimont.

(Vorgelegt in der Sitzung am 16. Juni 1904.)

Über das Fett aus den Früchten der *Dipterocarpus*-Arten[1], auch als Borneotalg bezeichnet, liegen nur dürftige Angaben vor. Nach Geitel liegt der Anfang des Schmelzprozesses bei 35 bis 36° C., das Ende bei 42° C.; die aus dem Fette abgeschiedenen Fettsäuren bestehen aus 66% Stearinsäure und 34% Ölsäure und erstarren bei 53·5 bis 54° C. Nach Heim besitzt Borneotalg einen Schmelzpunkt von 31° C., eine Hehner'sche Zahl von 95·3 bis 95·5 und eine Verseifungszahl von 191·2 bis 192·2. Die daraus gewonnenen Fettsäuren setzten sich aus 77% respektive 78·8% festen Fettsäuren und aus 16·7% respektive 11% Ölsäure zusammen.

Da ich durch gütige Vermittlung des k. k. österreichischen Handelsmuseums, für welche ich hiemit öffentlich Dank sage, eine Probe von Borneotalg zur Untersuchung erhielt, bin ich in der Lage, einen weiteren Beitrag zur Kenntnis dieses Fettes zu liefern.

Das mir überlieferte Fett ist von harter Konsistenz, zeigt eine gelbgrüne Farbe und schwachen, dumpfen Geruch. Es ergab bei der Prüfung auf die Konstanten folgende Werte:

Säurezahl (die zur Neutralisation von 1 *g* Fett erforderlichen Milligramm Kalihydrat): 15·8.

---

[1] Vergl. Benedikt-Ulzer, Analyse der Fette und Wachsarten. 4. Aufl., p. 758.

Verseifungszahl: 194·6.

Jodzahl: 30·1.

Schmelzpunkt: 34·5 bis 34·7° C.

Um einen Anhaltspunkt dafür zu gewinnen, ob ein Fett Triglyzeride von ungesättigten Fettsäuren in erheblicher Menge enthält, gibt es ein einfaches Mittel: Man löst das Fett in Äther und Chloroform und kühlt die Lösung auf ungefähr 16° C. ab. Nachdem die festen Anteile des Fettes auskristallisiert sind, läßt man es noch einige Stunden bei dieser Temperatur stehen und saugt sodann die Lösung von den festen Anteilen ab. Hierauf verjagt man aus der Lösung den Äther vollständig und bestimmt im Rückstand die Jodzahl. Liegt diese nicht wesentlich höher (einige Einheiten) als im Ausgangsmaterial, so sind Triglyzeride ungesättigter Fettsäuren in erheblicher Menge nicht vorhanden.

Der auf diese Weise gewonnene Rückstand besaß die Jodzahl 31·3. Mithin nehmen die ungesättigten Fettsäuren nicht als selbständige Triglyzeride in erheblicher Menge an der Zusammensetzung des Borneotalgs teil.

Aus dem Rohfette wurden nun die freien Fettsäuren mittels kohlensauren Natrons entfernt und das neutrale Fett zunächst so oft aus Aceton umkristallisiert, bis eine weiße Kristallmasse gewonnen wurde. Nun wurde das Fettgemenge einer fraktionierten Kristallisation aus Aceton unterworfen. Die ersten Anteile ergaben ein Präparat, welches erst bei 63° C., nach wiederholtem Umkristallisieren bei 70° C. schmolz; da es Jod nicht addierte, so lag Tristearin vor. Höchst wahrscheinlich war Tristearin ursprünglich auch mit Tripalmitin gemengt, da aus den Mutterlaugen der Kristallisation Anteile erhalten wurden, welche bei einer Jodzahl von 10·2 bei 64° C. schmolzen. Die weitere Fraktionierung aus Aceton ergab ein Präparat, welches kristallisiert bei 38° C., nach der Verflüssigung bei 33° C. wieder schmolz, eine Verseifungszahl von 195·3 und eine Jodzahl von 29·7 ergab.

Bei weiterem Umkristallisieren aus Aceton änderte es den Schmelzpunkt nur wenig. Erst nach mehrmaligem Umkristallisieren aus einem Gemische Amylalkohol und Äther konnte die Substanz weiter zerlegt werden. Hiebei wurde derart vor-

gegangen, daß die Mutterlaugen der ausfallenden Kristallpartien vereinigt, die aus diesen herausfallenden Kristallpartien wieder umkristallisiert wurden, deren Mutterlaugen wieder vereinigt wurden u. s. w. Als höchstschmelzendes Produkt wurde schließlich ein Präparat erhalten, welches in nadeligen Drusen kristallisierte.

Schmelzpunkt der Kristalle 44° C.

Schmelzpunkt der geschmolzenen Substanz 37° C.

	Berechnet für Oledistearinsäureglyzerid $C_3H_5 < \begin{matrix} C_{18}H_{33}O_2 \\ (C_{18}H_{35}O_2)_2 \end{matrix}$	Gefunden
Verseifungszahl	189·4	188·4
Jodzahl	28·5	28·6

Elementaranalyse: 0·2435 *g* Substanz, 0·6865 *g* CO_2, 0·2655 *g* H_2O.

C	77·02	76·98
H	12·12	12·12
O	10·81	10·95

Die Zahlen stimmen somit auf ein Distearinsäureölsäureglyzerid.[1]

Tatsächlich konnte nach dem Verseifen des Glyzerides durch Abscheidung und wiederholte Kristallisation aus heißem Alkohol Stearinsäure vom Schmelzpunkte 71° C. gewonnen werden. Die weitere Kristallisation aus den Mutterlaugen ergab Produkte von durchaus schwankenden Verseifungszahlen, deren manche relativ hoch (213, 218) waren. Eine solche Fraktion, welche die Verseifungszahl 198 ergab, schien Anhaltspunkte dafür zu bieten, daß sich aus ihr ein einheitliches Produkt gewinnen lassen würde. Sie wurde wiederholt derart aus Amylalkohol und Äther kristallisiert, daß die ersten Kristallanschüsse sowie die Mutterlaugen verworfen wurden. Es glückte mir, aus dieser Fraktion ein Dipalmitinsäureölsäureglyzerid zu isolieren, wie die nachfolgenden Daten erweisen.

---

[1] Chemische Revue über die Fett- und Harzindustrie 1899, 91 bis 93.

	Berechnet für Dipalmitinsäureölsäureglyzerid $C_{13}H_5 \begin{cases} (C_{18}H_{33}O_2 \\ (C_{16}H_{31}O_2)_2 \end{cases}$	Gefunden
Verseifungszahl	202·0	202·7
Jodzahl	30·4	30·2

Elementaranalyse: 0·2235 *g* Substanz, 0·2420 *g* H_2O, 0·6255 *g* CO_2.

C	76·44%	76·35%
H	12·02	12·08
O	11·54	11·62

Ich habe bereits aus dem Oleum stillingiae dieselbe Verbindung isoliert. Die Substanz ist wie alle bisher gefundenen gemischten Glyzeride dimorph. Die geschmolzenen Kristalle im Kapillarrohr aufgesaugt und wieder erstarren gelassen, zeigen den Schmelzpunkt 28 bis 29° C., die frisch kristallisierte Substanz schmilzt bei 33 bis 34° C.

Die Verseifungszahlen der übrigen Fraktionen (212, 218) erweisen deutlich, daß die beiden isolierten Produkte nicht die einzigen vorkommenden sind; es müssen Glyzeride von Fettsäuren mit noch niedrigerem Kohlenstoffgehalte, gepaart mit ungesättigten Fettsäuren, im Borneotalg vorhanden sein.

Eine Isolierung derselben ist mir nicht gelungen.

Auch die Untersuchung des Kakaofettes habe ich weiter verfolgt. Nebst dem von Fritzweiler[1] gefundenen Oleodistearin habe ich ein Dipalmitinsäureölsäureglyzerid darin aufgefunden. Allein bei diesem Fette liegen die Verhältnisse noch schwieriger, da gemischte Glyzeride, die sich im Schmelzpunkte nur um wenige Einheiten unterscheiden, ebenfalls beigemengt sind, so daß die einwandfreie Sicherstellung derselben als Individuen noch nicht ausgesprochen werden kann. Ich hoffe baldigst über diesen Gegenstand endgültig berichten zu können.

[1] Arbeiten aus dem Kaiserl. Gesundheitsamte in Berlin, Bd. XVIII, Heft 3, 1902.

Über die Einwirkung von Säureamiden auf Aldehyde

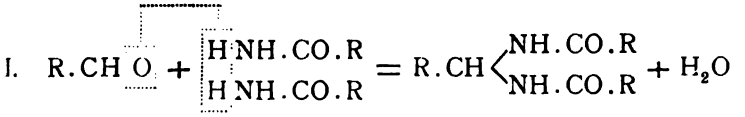
von

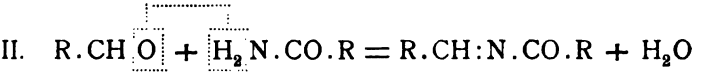
Albert Reich.

Aus dem chemischen Laboratorium des Hofrats Prof. Dr. Ad. Lieben an der k. k. Universität in Wien.

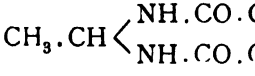
(Vorgelegt in der Sitzung am 23. Juni 1904.)

Über die Einwirkung von Säureamiden auf Aldehyde liegen bereits mehrere Arbeiten vor. Dieselben zeigen, daß die Einwirkung auf drei Arten verlaufen kann:





Diese Reaktionen wurden sowohl mit nichtsubstituierten als auch mit substituierten Aldehyden ausgeführt. Bei nichtsubstituierten Aldehyden verlief die Reaktion ausnahmslos nach der Gleichung I. Durch Erhitzen von Acetamid mit Acetaldehyd in zugeschmolzenen Röhren erhielt Tawildarow (Ber. der Deutschen chem. Gesellschaft, Berlin, V, 477) Acetaldehyddiacetamid:



Bei mehrstündigem Stehen einer wässerigen Lösung Formaldehyd mit Acetamid und einigen Tropfen HCl entsteht Methylendiacetamid.

$$CH_2 \begin{cases} NH.CO.CH_3 \\ NH.CO.CH_3 \end{cases}$$ (Pulvermacher, B. XXV, 310).

Auch Benzaldehyd verbindet sich mit Säureamiden unter Wasseraustritt nach Gleichung I. (K. Bülow, B. XXVI, *2*, 1974.)

Durch Einwirkung von HCl auf eine alkoholische Lösung von Benzamid und Formaldehyd erhält man Methylendibenzamid: $CH_2 \begin{cases} NH.CO.C_6H_5. \\ NH.CO.C_6H_5. \end{cases}$ (Pulvermacher, H. Thiesing, B. XXV, *1*, 309.) Körper derselben Konstitution entstehen auch aus Aldehyden und Nitrilen. E. Hepp und Spieß erhielten aus Aldehyden und Benzonitril (B. IX, 1424) und mit Benzylcyanid (B. X, 1649) Körper von der Konstitution:

$$RCH \begin{cases} NH.CO.C_6H_5 \\ NH.CO.C_6H_5 \end{cases} \text{ und } RCH \begin{cases} NH.CO.CH_2.C_6H_5 \\ NH.CO.CH_2.C_6H_5 \end{cases}.$$

Pulvermacher erhielt aus Quecksilberbenzamid und Trithioformaldehyd Methylendibenzamid nach der Reaktionsgleichung (B. XXV, 304):

$$(CH_2S)_3 + 3\,(C_6H_5.CO.NH)_2Hg = \\ = 3\,HgS + 3\,CH_2 \begin{cases} NH.CO.C_6H_5 \\ NH.CO.C_6H_5 \end{cases}.$$

Substituierte Aldehyde reagieren nach den Gleichungen I und II. R. Schiff und G. Tanissari erhielten beim Erhitzen von einem Molekül Acetamid mit einem Molekül Butyrchloral den Körper

$$C_3H_4Cl_3.CH \begin{cases} OH \\ NH.CO.CH_3 \end{cases}$$ · (B. X, 1783).

Außerdem wurden noch folgende Körper durch Kondensation von substituierten Aldehyden mit Säureamiden oder mit Nitrilen dargestellt:

Trichloräthylidendiacetamid $CCl_3CH\langle^{NH.CO.CH_3}_{NH.CO.CH_3}$

(Hübner, Z. 1871, 712 und B. VI, 109; Hepp, B. X, 1651).

Chloraldichloracetamid $CCl_3CH\langle^{OH}_{NH.CO.CH.Cl_2}$

(Schiff, Speziale J. 1879, 552).

Bromalacetamid $CBr_3CH\langle^{OH}_{NH.C_2H_3O}$

(Schiff, Tanissari, B. X, 1786), Chloradibromaldehydacetamid (Jacobsen, Neumeister, B. XV, 601), Butyrchloralacetamid (Pinner, A. 179, 40), Chloralformamid, Chloraldiformamid (Béhal, Choay, A. ch. [6], 27, 321), Chloralbenzamid, Chloralacetamid, Chloralharnstoff (A. 157, 245).

Körper nach Gleichung III wurden nicht durch direkte Kondensation erhalten, sondern nur durch Wasserentziehung von Verbindungen der Formel:

$$R.CH\langle^{OH}_{NH.COR'}.$$

Auf diese Weise wurden durch Wasserentziehung mittels Essigsäureanhydrid und Phtalsäureanhydrid folgende Körper erhalten:

$CCl_3.CH{:}NCOH$	$CCl_3.CH{:}NCO.C_3H_5$
$CCl_3.CH{:}NCO.CH_3$	$CCl_3.CH{:}NCOO.C_2H_5$

(Moscheles, B. XXIV, 1803).

Im Hinblick auf diese Kondensationen unternahm ich es auf Anregung des Herrn Hofrates Prof. Dr. Ad. Lieben, die Einwirkung von Isobutyraldehyd auf Formamid und die Einwirkung von Propionaldehyd auf Acetamid zu studieren.

I. Einwirkung von Isobutyraldehyd auf Formamid.

6 *g* Isobutyraldehyd wurden mit 7·6 *g* Formamid (im Äquivalentverhältnis von 1:2) in einem Kölbchen mit Rück-

flußkühler im Kohlensäurestrom 2 Stunden lang am Wasserbad erhitzt. Es war keine Einwirkung nachzuweisen.

Hierauf wurden die beiden Körper im selben Mengenverhältnis im geschlossenen Rohr (mit Kohlensäure gefüllt) 3 Stunden auf 150° erhitzt. Der Inhalt war nachher etwas gelblich verfärbt und beim Öffnen der Röhre zeigte sich ein geringer Überdruck und Geruch nach Ammoniakgas. (Teilweise Zersetzung des Formamid.) Eine Veränderung des Volumens war in der Röhre nicht zu bemerken. Der Inhalt wurde hierauf der Destillation unterworfen, wobei zuerst Isobutyraldehyd überging. Die Destillation wurde dann im Vakuum fortgesetzt. Bei 25 *mm* Druck und bei einer Temperatur von 114 bis 115° ging die Hauptmenge über, welche hierauf mit Formamid identifiziert wurde.

Nun wurde Pyridin als Kondensationsmittel versucht. Es wurden 6 *g* Isobutyraldehyd, 7·6 *g* Formamid und 8 *g* Pyridin im geschlossenen Rohr 8 Stunden auf 170 bis 180° erhitzt. Das Volumen des gelblich verfärbten, etwas grün schillernden Inhalts hatte sich etwas verringert; auch war eine geringe Menge von durchsichtigen Kristallnadeln abgeschieden. Beim Öffnen der Röhre zeigte sich geringer Überdruck und Geruch nach Ammoniakgas. Der Inhalt wurde hierauf der Vakuumdestillation unterworfen. Zuerst ging Aldehyd über, dann Pyridin und zwischen 113 bis 114° Formamid. Der Druck schwankte zwischen 22 bis 25 *mm*. Der Rückstand hatte sich braun gefärbt und wurde fest, ohne daß noch etwas überdestillierte. Bei 150° wurde die Destillation unterbrochen. Der Rückstand wurde auf eine Tonplatte gestrichen und mit etwas Alkohol gewaschen, worauf er sich entfärbte. Um eine einheitliche Substanz zu erhalten, wurde dieselbe aus einem Gemisch von Alkohol und Äther fraktioniert kristallisiert. Es wurden 3 Fraktionen erhalten, welche alle den Schmelzpunkt von 172° hatten. Die Kristalle waren nadelförmig, farb- und geruchlos und zeigten sich in Äther leicht, in Alkohol weniger und in Wasser schwer löslich. Die Ausbeute war ziemlich schlecht. Aus 60 *g* Isobutyraldehyd und der entsprechenden Menge Formamid erhielt ich insgesamt nur zirka 5 *g* reine Substanz. Den Siedepunkt der Substanz konnte ich nicht bestimmen, da sich die-

selbe beim Destillationsversuch sowohl bei gewöhnlichem als auch bei vermindertem Druck zersetzte. Mit der Substanz wurden folgende Bestimmungen ausgeführt:

I. 0·2054 *g* Substanz gaben, mit CuO verbrannt, 0·1550 *g* H_2O (= 0·0149 *g* H) und 0·3763 *g* CO_2 (= 0·1026 *g* C).

II. 0·1902 *g* Substanz gaben 0·1442 *g* H_2O (= 0·0160 *g* H) und 0·3476 *g* CO_2 (= 0·0948 *g* C).

III. 0·1866 *g* Substanz gaben 0·1406 *g* H_2O (= 0·0156 *g* H) und 0·3423 *g* CO_2 (= 0·0933 *g* C).

Die Stickstoffbestimmungen wurden nach Kjehldahl ausgeführt; das entweichende Ammoniakgas wurde in 10 cm^3 HCl mit dem Gehalt 0·0213 *g* HCl im cm^3 (entsprechend 0·008202 *g* Stickstoff) aufgefangen. Zum Titrieren wurde eine Kalilauge mit dem Gehalt 0·01041 *g* KOH im cm^3 (entsprechend 0·00260 *g* Stickstoff) verwendet:

I. Substanz = 0·1253 *g*, gebraucht 22·3 cm^3 KOH; Stickstoff = 0·0240 *g* = 19·18%.

II. Substanz = 0·1785 *g*, gebraucht 18·3 cm^3 KOH; Stickstoff = 0·0344 *g* = 19·29%.

III. Substanz = 0·2053 *g*, gebraucht 16·3 cm^3 KOH; Stickstoff = 0·0396 *g* = 19·31%.

Es wurden also in 100 Teilen Substanz gefunden (Sauerstoff durch Differenz bestimmt):

	I	II	III	Berechnet auf C_8H_6ON
C	49·90	49·89	49·93	49·94
H	8·39	8·40	8·38	8·39
O	22·53	22·42	22·38	22·19
N	19·18	19·29	19·31	19·48

Daraus ergibt sich im Mittel für

C = 49·91%, H = 8·39%, O = 22·44%, N = 19·26%.

Die empirische Formel der Substanz ist daher $(C_3H_6ON)_x$. Um nun den Koeffizienten x festzustellen, mußte das Molekulargewicht der Substanz bestimmt werden. Da sich nach verschiedenen Versuchen Phenol als das geeignetste Lösungsmittel ergab, wurde die Molekulargewichtsbestimmung nach der Gefrierpunktserniedrigungsmethode nach Eykmann ausgeführt:

I. Substanz $= 0{\cdot}0858\,g$, Phenol $= 6{\cdot}34\,g$, Konstante des Phenols $= 72$, beobachtete Depression $= 0{\cdot}7°$.

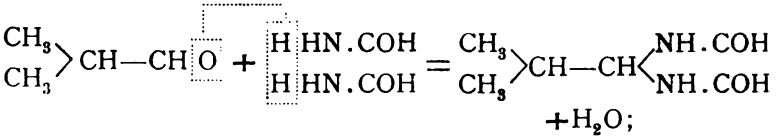
$$M = \frac{100 \times S \times K}{D \times L} = \frac{100 \times 0{\cdot}0858 \times 72}{0{\cdot}7 \times 6{\cdot}34} = 139$$

II. Substanz $= 0{\cdot}1015\,g$, Phenol $= 6{\cdot}34\,g$, beobachtete Depression $= 0{\cdot}85°$.

$$M = \frac{100 \times S \times K}{D \times L} = \frac{100 \times 0{\cdot}1015 \times 72}{0{\cdot}85 \times 6{\cdot}34} = 136$$

Diesen Bestimmungen zufolge ist der Koeffizient $x = 2$ und wir müssen der Substanz die empirische Formel $C_6H_{12}O_2N_2$ zuschreiben.

Dieser Formel genügt die Gleichung:



wie es auch die mit analogen Körpern bereits ausgeführten Reaktionen erwarten lassen.

Um die Konstitution der Substanz nachzuweisen, wurde zunächst eine Bromaddition versucht, welche ein negatives Resultat lieferte; ein Beweis der Abwesenheit doppelter Bindungen.

Ferner wurde eine Verseifung der Substanz mit verdünnter Schwefelsäure vorgenommen.

$1\,g$ Substanz wurde mit $10\,cm^3$ Wasser und $1{\cdot}5\,cm^3$ konzentrierter Schwefelsäure in einem Kölbchen mit Rückflußkühler eine halbe Stunde erhitzt. Nach einiger Zeit wurde deut-

licher Geruch nach Isobutyraldehyd bemerkt. Das Reaktionsprodukt reduzierte ammoniakalische Silberlösung. Durch Erhitzen mit KOH wurde Ammoniak nachgewiesen. Diese Reaktionen bestätigen die Konstitution des Körpers, wie sie sich aus der obgenannten Gleichung ergibt.

II. Einwirkung von Propionaldehyd auf Acetamid.

5·8 *g* Propionaldehyd wurden mit 12 *g* Acetamid im zugeschmolzenen Rohr 8 Stunden auf 170 bis 180° erhitzt, wobei keine Reaktion eintrat. Die Kondensation wurde daher gleich mit Pyridin, welches sich auch früher als Kondensationsmittel bewährt hatte, unternommen. Es wurden also zirka 6 *g* Propionaldehyd mit 12 *g* Acetamid und zirka 9 *g* Pyridin im Rohr 8 Stunden auf 170 bis 180° erhitzt. Beim Öffnen des Rohres zeigte sich geringer Überdruck, das Volumen hatte sich etwas verringert und der Inhalt war gelblich verfärbt. Die Reaktionsprodukte wurden nun der Destillation unterworfen, und zwar zunächst unter gewöhnlichem Druck, wobei zuerst etwas Aldehyd überging; zwischen 115 und 117° destillierte Pyridin über. Die Destillation wurde nun im Vakuum fortgesetzt. Unter dem Druck von 15 *mm* und zwischen 99 bis 101° ging Acetamid über. Es wurde noch bis zirka 135° erhitzt, wobei keine weiteren Fraktionen erhalten wurden. Da die Zersetzung des eventuell neugebildeten Körpers bei einer höheren Temperatur zu befürchten war, wurde die Destillation unterbrochen. Nach Abkühlung des Rückstandes auf Zimmertemperatur wurde derselbe fest. Die Substanz wurde nun bezüglich ihrer Einheitlichkeit geprüft. Zu diesem Zwecke wurde sie aus einem Gemisch von Alkohol und Äther fraktioniert kristallisiert. Es wurden drei Fraktionen erhalten; die erste Fraktion zeigte einen undeutlichen Schmelzpunkt von 134 bis 136°, die beiden anderen Fraktionen zeigten übereinstimmend einen Schmelzpunkt von 188°. Die erste Fraktion enthielt nämlich Acetamid, während die beiden anderen Fraktionen ein einheitliches reines Reaktionsprodukt darstellten. Aus 24 *g* Propionaldehyd und der entsprechenden Menge Acetamid erhielt ich zirka 7 *g* reine Substanz. Der Körper zeigte sich im Wasser schwer, in Alkohol,

Äther und geschmolzenem Phenol leicht, in Benzol unlöslich. Die Kristalle hatten die Form von kleinen, seidenglänzenden Nadeln, welche radial angeordnet waren. Der Siedepunkt konnte weder bei gewöhnlichem noch bei vermindertem Druck wegen vorheriger Zersetzung bestimmt werden.

Mit der Substanz wurden folgende Bestimmungen ausgeführt:

I. 0·2185 *g* Substanz gaben, mit CuO verbrannt, 0·1730 *g* H_2O (= 0·0192 *g* H) und 0·424 *g* CO_2 (= 0·1158 *g* C).

II. 0·1822 *g* Substanz gaben 0·1460 *g* H_2O (= 0·0162 *g* H) und 0·3544 *g* CO_2 (= 0·0966 *g* C).

III. 0·1616 *g* Substanz gaben 0·1297 *g* H_2O (= 0·0144 *g* H) und 0·3145 *g* CO_2 (= 0·0858 *g* C).

Die Stickstoffbestimmungen wurden nach Kjeldahl ausgeführt; das entweichende Ammoniakgas wurde in 10 *cm*³ HCl mit dem Gehalt 0·0213 *g* HCl im *cm*³ (entsprechend 0·008202 *g* Stickstoff) aufgefangen. Zum Titrieren wurde eine Kalilauge mit dem Gehalt 0·01041 *g* KOH im *cm*³ (entsprechend 0·00260 *g* Stickstoff) verwendet:

I. Substanz = 0·1380 *g*, gebraucht 22·4 *cm*³ KOH, Stickstoff = 0·0238 *g* = 17·23%.

II. Substanz = 0·1875 *g*, gebraucht 18·9 *cm*³ KOH, Stickstoff = 0·0329 *g* = 17·54%.

III. Substanz = 0·1900 *g*, gebraucht 18·7 *cm*³ KOH, Stickstoff = 0·0344 *g* = 17·58%.

Es wurden also in 100 Teilen Substanz gefunden (Sauerstoff durch Differenz bestimmt):

	I	II	III	Berechnet auf $C_7H_{14}N_2O_2$
C.....	53·07	53·05	53·08	53·10
H.....	8·87	8·70	8·90	8·92
O.....	20·71	20·40	20·71	20·23
N.....	17·23	17·54	17·58	17·75

Diese Zahlen ergeben $(C_7H_{14}N_2O_2)\,x$ als empirische Formel der Substanz. Es mußte nun die Molekulargröße ermittelt werden, um den Koeffizienten x festzustellen. Da die Substanz in Phenol löslich war, wurde die Gefrierpunktserniedrigungsmethode nach Eykmann zur Molekulargewichtsbestimmung benützt.

I. Substanz $= 0{\cdot}0755\,g$, Phenol $= 7{\cdot}43\,g$, Konstante des Phenols $= 72$, beobachtete Depression $= 0{\cdot}5°$.

$$M = \frac{100 \times S \times K}{D \times L} = \frac{100 \times 0{\cdot}0755 \times 72}{0{\cdot}5 \times 7{\cdot}43} = 146.$$

II. Substanz $= 0{\cdot}1450\,g$, Phenol $= 7{\cdot}43\,g$, beobachtete Depression $= 0{\cdot}95°$.

$$M = \frac{100 \times S \times K}{D \times L} = \frac{100 \times 0{\cdot}1450 \times 72}{0{\cdot}95 \times 7{\cdot}43} = 148.$$

Diesen Bestimmungen gemäß ist der Koeffizient $x = 1$ und wir müssen der Substanz die Formel $C_7H_{14}O_2N_2$ zuerkennen.

Nach den mit analogen Körpern ausgeführten Reaktionen entspricht dieser Formel die Reaktionsgleichung:

$$CH_3—CH_2—CHO + \begin{matrix} H \\ H \end{matrix}HN.CO.CH_3 = \begin{matrix} H \\ H \end{matrix}HN.CO.CH_3$$

$$= CH_3.CH_2.CH\begin{matrix} NH.CO.CH_3 \\ NH.CO.CH_3 \end{matrix} = H_2O$$

Um die Konstitution des Körpers nachzuweisen, wurde zunächst versucht, ob derselbe Brom addiere. Der Versuch fiel negativ aus.

Nun wurde eine Verseifung der Substanz mit verdünnter Schwefelsäure vorgenommen.

$1\,g$ Substanz wurde in einem mit Rückflußkühler verbundenen Kölbchen mit $10\,cm^3$ Wasser und zirka $1{\cdot}5\,cm^3$ konzentrierter Schwefelsäure 25 Minuten erhitzt. Nach einiger Zeit entwickelte sich der deutliche Geruch nach Propionaldehyd. Der Inhalt des Kölbchens brachte mit ammoniakalischer Silbernitratlösung einen Silberspiegel hervor.

Durch Versetzen des aus der Verseifung resultierenden Produktes mit Alkohol und Schwefelsäure wurde Essigsäure am Geruch des Esters nachgewiesen. Kochen mit Kalilauge lieferte die Ammoniakprobe.

Diese Reaktionen bestätigen, daß der Körper die aus der obgenannten Gleichung resultierende Konstitution besitzt.

Ich komme hiemit einer angenehmen Pflicht nach, meinem hochverehrten Lehrer, dem Herrn Hofrat Prof. Dr. Ad. Lieben, für die mir bei der Ausführung dieser Arbeit freundlichst erteilten Ratschläge meinen innigsten Dank auszusprechen.

Studien über Monojodphenylharnstoffe

(I. Mitteilung)

von

Richard Doht.

Aus dem Laboratorium für chemische Technologie organischer Stoffe an der k. k. Technischen Hochschule in Wien.

(Mit 1 Textfigur.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Juni 1904.)

Von Halogensubstitutionsprodukten des Monophenylharnstoffs sind bis jetzt nur Bromsubstitutionsprodukte bekannt, und zwar der *p*-Bromphenylharnstoff,[1] ein Di-[2] und ein Tribromphenylharnstoff.[3]

Zum Gegenstand meiner Untersuchung machte ich die Monojodsubstitutionsprodukte des Phenylharnstoffs. Ich studierte deren Verhalten bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid sowie von siedendem Anilin und die Acetylprodukte der drei Monojodphenylharnstoffe.

Als Ausgangsmaterial wurde der einmal aus Wasser umkristallisierte Phenylharnstoff verwendet, den man erhält, wenn man in eine filtrierte Lösung von 100 *g* salzsauren Anilin unter Umrühren eine filtrierte Lösung von 63 *g* Kaliumcyanat einfließen läßt, den entstehenden Kristallbrei absaugt, einmal mit verdünnter Salzsäure und zweimal mit kaltem Wasser wäscht.

Aus Wasser umkristallisiert, schmilzt der Phenylharnstoff bei 147° C.

---

[1] Berl. Ber., *24*, 4172.

[2] Berl. Ber., *25*, 62.

[3] Berl. Ber., *25*, 63.

Ein Versuch, der erkennen ließ, daß die Jodierung des Phenylharnstoffs sehr rasch und glatt verlaufe, wenn man das Jod in statu nascendi auf denselben einwirken läßt, bewog mich, dieselbe in dieser Weise durchzuführen. Um mit Jod in statu nascendi zu jodieren, löst man Jodkalium und Kaliumjodat in Wasser, fügt die zu jodierende Substanz hinzu und säuert hierauf an.

Dieses Verfahren auf den Monophenylharnstoff angewendet, liefert ein Monojodsubstitutionsprodukt. Der Verlauf des Prozesses läßt sich durch folgende Gleichung darstellen:

$$3\,CO\begin{matrix}\diagup NH.C_6H_5\\ \diagdown NH_2\end{matrix} + KJO_3 + 2\,KJ + 3\,HCl = 3\,CO\begin{matrix}\diagup NH.C_6H_4J\\ \diagdown NH_2\end{matrix} + 3\,KCl + 3\,H_2O.$$

Auf Grund dieser Gleichung wurden auch die Gewichtsverhältnisse der in Reaktion tretenden Körper gewählt.

20 *g* Monophenylharnstoff, 10·5 *g* Kaliumjodat und 17 *g* Jodkalium werden in 800 cm^3 siedenden Wassers gelöst und zu dieser Lösung unter fortwährendem Kochen und kräftigem Umschütteln 150 cm^3 Salzsäure ($D = 1{\cdot}19$) zugefügt.

Nach 2 bis 3 Minuten beginnt eine reichliche Ausscheidung von Jodphenylharnstoff, der in Form von glänzenden Blättchen ausfällt. Die Ausbeute ist bei vollständiger Abkühlung nahezu quantitativ.

Der rohe Jodphenylharnstoff, der von anhängendem Jod braun gefärbt erscheint, wird abgesaugt und mit verdünnter Jodkaliumlösung und Wasser gewaschen. 20 *g* Monophenylharnstoff liefern 35 *g* jodiertes Produkt gegenüber der theoretischen Menge von 38 *g*.

Um die oben erwähnte teilweise Jodausscheidung, welche die Braunfärbung des Jodphenylharnstoffs bewirkt, zu vermeiden, wurde versucht, die Jodierung bei 80° C. durchzuführen. Es erfolgte jedoch hiebei nur reichliche Jodausscheidung ohne die geringste Bildung von Jodphenylharnstoff. Auch nachträgliches Kochen führte nicht zum Ziele.

Der rohe, mit Jodkalium und Wasser gewaschene Jodphenylharnstoff wird aus viel siedendem Wasser umkristallisiert

und bildet dann zarte weiße Kristalle, welche sich bei mikroskopischer Betrachtung als rechtwinkelige, monokline Blättchen, gestreckt nach der Orthoachse erkennen lassen. Die Achsenebene steht senkrecht auf die Längsrichtung, kleiner Achsenwinkel, die Doppelbrechung ist infolgedessen bald stark, bald schwach.

Ein konstanter Schmelzpunkt konnte nicht beobachtet werden, da ein und dasselbe Produkt den Schmelzpunkt von 288°, 295° und selbst 300° C. zeigte. Auch die Bestimmung des Schmelzpunktes im zugeschmolzenen Röhrchen ergab keine übereinstimmenden Werte.

Monojodphenylharnstoff ist in siedendem Wasser, Alkohol und Aceton löslich; schwerer löst sich derselbe in Äther, Essigäther oder Benzol. Zum Umkristallisieren eignet sich am besten Wasser.

Die Analyse des zweimal aus Wasser umkristallisierten Jodphenylharnstoffs ergab nachfolgende Werte:

I. 0·2705 *g* bei 100° C. getrocknete Substanz gaben 0·3171 *g* Kohlensäure und 0·0675 *g* Wasser.
II. 0·2687 *g* Substanz gaben 0·3148 *g* Kohlensäure und 0·0668 *g* Wasser.
III. 0·1352 *g* Substanz lieferten 12·8 cm^3 Stickstoff bei einem Barometerstande von 742 *mm* und 19° C.
IV. Die Halogenbestimmung, welche durch Glühen der Substanz mit Ätzkalk und Fällung des Halogencalciums ausgeführt wurde, ergab bei Anwendung von 0·3071 *g* des Produktes 0·2757 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden				Berechnet für $C_7H_7N_2OJ$
	I.	II.	III.	IV.	
C	31·98	31·96	—	—	32·06
H	2·77	2·76	—	—	2·67
N	—	—	10·81	—	10·69
J	—	—	—	48·48	48·48

Aus diesen Zahlen geht hervor, daß das erhaltene Produkt der einfach jodierte Monophenylharnstoff ist und ihm die Formel $NH_2.CO.NHC_6H_4J$ zukommt.

In der Annahme, daß die Substitution in der Parastellung erfolgt, stellte ich den Parajodphenylharnstoff aus *p*-Jodanilin und Kaliumcyanat her.

Das Parajodanilin wurde nach der Vorschrift A. W. Hofmann's[1] durch direkte Jodierung von wasserfreiem Anilin dargestellt, wobei sich zunächst das jodwasserstoffsaure Jodanilin bildet.

Dieses wurde dann in das chlorwasserstoffsaure Salz übergeführt. Nach Hofmann soll man nun wiederholt umkristallisieren und schließlich die letzten Jodreste durch Kochen mit Spodium entfernen. Zweckmäßiger ist es aber, die letzten Reste von Jod mit schwefliger Säure zu beseitigen.

Das salzsaure Salz wird hierauf mit starkem Ammoniak zerlegt, wobei man die freie Base erhält, die nach dem Umkristallisieren den Schmelzpunkt von 63° zeigt.

Das so erhaltene Parajodanilin wurde in folgender Weise in den Parajodphenylharnstoff übergeführt.

45 *g* Parajodanilin wurden in 60 *g* Eisessig gelöst und unter gutem Umrühren 80 *g* Kaliumcyanat eingetragen, wobei die Masse schließlich erstarrt. Hierauf wurde im Dampfstrome destilliert, um unverändertes Jodanilin abzutreiben und der Inhalt des Destillationskolbens abgesaugt. Zweimal aus Wasser umkristallisiert, erhält man weiße Nädelchen, welche bei optischer Prüfung genau dasselbe Verhalten zeigen, wie es bei dem durch direkte Jodierung von Monophenylharnstoff erhaltenem Produkte beschrieben wurde. Bei der Bestimmung des Schmelzpunktes zeigten sich dieselben Unregelmäßigkeiten, wie sie früher erwähnt wurden.

Die analytische Untersuchung der Substanz ergab folgende Werte:

I. 0·223 *g* der bei 100° C. getrockneten Substanz gaben 0·2619 *g* Kohlensäure und 0·0541 *g* Wasser.

---

[1] Liebig's Annalen, *67*, 61 ff.

II. 0·1407 *g* Substanz lieferten 13·2 cm^3 Stickstoff bei 750 *mm* und 21° C.
III. 0·2101 *g* gaben 0·1890 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_7H_7N_2OJ$
	I.	II.	III.	
C	32·03	—	—	32·06
H	2·70	—	—	2·67
N	—	10·75	—	10·69
J	—	—	48·60	48·48

Da weder bei dem einen, noch bei dem andern Produkt ein konstanter Schmelzpunkt gefunden werden konnte, versuchte ich, die Identität der beiden auf verschiedenem Wege erhaltenen Körper dadurch nachzuweisen, daß ich beide einer Acetylierung unterwarf.

Hiebei entstand aber nicht das Acetylprodukt des Jodphenylharnstoffs, sondern Parajodacetanilid. Es wurde hiezu wie folgt verfahren.

10 *g* *p*-Jodphenylharnstoff einerseits und 10 *g* des Jodierungsproduktes des Phenylharnstoffs andrerseits wurden parallel mit je der achtfachen Menge Essigsäureanhydrid durch 4 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Nach dieser Zeit wurde der größte Teil des Essigsäureanhydrids im Vakuum abdestilliert und der Rest des Anhydrids durch wiederholtes Eindampfen mit Alkohol entfernt.

Das zurückbleibende Reaktionsprodukt wurde nach dem Trocknen wiederholt aus siedendem Wasser umkristallisiert, bis ein konstanter Schmelzpunkt erreicht wurde, was nach drei- bis viermaliger Kristallisation der Fall war. Beide Körper zeigten nun den gleichen Schmelzpunkt von 181° C. und die optische Untersuchung der Kristalle ergab, daß dieselben monoklin, gestreckt nach der Orthoachse sind.

Die Verbrennungen und Halogenbestimmungen der beiden Acetylprodukte ergaben folgende Resultate.

A. Acetylprodukt, erhalten aus dem jodierten Monophenylharnstoff.

I. 0·2970 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·4001 *g* Kohlensäure und 0·0839 *g* Wasser.

II. 0·3551 *g* lieferten 17·4 *cm*³ Stickstoff bei einem Barometerstande von 730 *mm* und bei 17° C.

III. 0·2629 *g* Substanz gaben bei der Halogenbestimmung 0·2373 *g* Jodsilber.

IV. 0·2058 *g* des Acetylproduktes gaben nach der Verseifung mit verdünnter Schwefelsäure Essigsäure,[1] welche 8·1 *cm*³ Kalilauge vom Titer 0·005612 *g* KOH zur Neutralisation verbrauchte.

In 100 Teilen:

	Gefunden				Berechnet für C_8H_8NOJ
	I.	II.	III.	IV.	
C	36·73	—	—	—	36·78
H	3·13	—	—	—	3·07
N	—	5·55	—	—	5·37
J	—	—	48·77	—	48·66
C_2H_3O	—	—	—	16·9	16·5

B. Acetylprodukt, erhalten aus dem synthetisch dargestellten Parajodphenylharnstoff.

I. 0·3133 *g* der bei 100° C. getrockneten Substanz lieferten 0·4221 *g* Kohlensäure und 0·0872 *g* Wasser.

II. 0·2501 *g* gaben 12·5 *cm*³ Stickstoff bei 728 *mm* Druck und 17° C.

III. 0·2511 *g* Substanz gaben bei der Halogenbestimmung 0·2271 *g* Jodsilber.

IV. 0·2224 *g* Substanz gaben nach der Verseifung mit verdünnter Schwefelsäure Essigsäure, welche 8·65 *cm*³ Kalilauge vom Titer 0·005612 *g* KOH zur Neutralisation brauchte.

[1] Monatshefte für Chemie, *18*, 659 (1897).

In 100 Teilen:

	Gefunden				Berechnet für C_8H_8NOJ
	I.	II.	III.	IV.	
C	36·74	—	—	—	36·78
H	3·09	—	—	—	3·07
N	—	5·63	—	—	5·37
J	—	—	48·86	—	48·66
C_2H_3O	—	—	—	16·7	16·5

Aus diesen Analysen geht deutlich hervor, daß das entstandene Acetylprodukt nicht der Acetyl-para-Jodphenylharnstoff sein kann, weil dieser unter Zugrundelegung der Formel $(C_2H_3O)HN.OC.NHC_6H_4J$ (NH : J = 1 : 4) folgende prozentische Zusammensetzung besitzt

C	35·53 %
H	2·96
N	9·21
J	41·78
C_2H_3O	14·1

Als naheliegendste Spaltung war daher jene anzunehmen, daß aus dem Jodphenylharnstoff bei der Einwirkung von siedendem Essigsäureanhydrid Parajodacetanilid entstehe, was auch mit den Resultaten der Analyse übereinstimmt und durch den richtigen Schmelzpunkt des *p*-Jodacetanilids[1] bestätigt wird.

Herr Dr. C. Hlawatsch hatte die Freundlichkeit, einige größere Kristalle des Parajodacetanilids zu messen, wofür ich ihm meinen Dank ausspreche. Er teilt hierüber nachfolgendes mit:

»Die Kristalle von Parajodacetanilid, welche Körner dargestellt hatte, waren von Sansoni[2] gemessen worden. Nach seiner Zeichnung waren sie nach der Prismenachse dicksäulenförmig. Die von mir untersuchten Kristalle wichen

---

[1] Gazetta chimica, XVII, 490; Berl. Ber., *11*, 108.

[2] Atti d. Soc. Ital. d. Sc. natur., 30. Bd., 1887; Ref. Zeitschr. für Krist., 1887, 19. Bd., 103.

zunächst von jenen Sansoni's durch ihre Ausbildung (gestreckt nach der *b*-Achse) ab. Da die Messungen einigermaßen von jenen Sansoni's differieren, so seien sie hier angegeben und auch die Elemente neu berechnet. Sansoni hat, nach seiner Winkeltabelle zu urteilen, nur wenige (etwa vier) Kristalle gemessen, während von den vorliegenden Kristallen, da die Winkel insbesondere bei den Pyramiden und Prismen ziemlich stark schwankten, 18 gemessen wurden. Deshalb wurden für die Berechnung der Winkeltabelle die neuen Elemente bevorzugt.

Die Messung geschah am Goldschmidt'schen zweikreisigen Goniometer; wegen der Ausbildung wurde die Orthodomenzone polar gestellt.

Nr.	Buchstabe	Symbol	Zahl der gemessenen Flächen	Gemessene Winkel		Mittlerer Fehler		Berechnete Winkel	
				φ	ρ	φ	ρ	φ	ρ
1	*b*	010	16	—	0 [1]	—	—	—	0
2	*a*	100	36	89°59½'	90°00'	5	2	90°00' [1]	90° 00'
3	*c*	001	36	26 51 [1]	90 00½	13	6	26 51 [1]	90 00
4	*n*	110	28	90 02	35 10½	17	11	90 00	35 09·2
5	*m*	210	—	—	—	—	—	—	—
6	*e*	201	2	57 08	90 14	6	14	57 13·7	90 00
7	*o*	$\bar{2}01$	27	28 22½	89 59½	10	9	28 24·6	90 00
8	*d*	011	34	26 51	56 26½	20	16	26 51	56 26½
9	*p*	$\bar{2}11$	1	29 51	53 55	—	—	28 24·6	56 48·9

Zu 5. War an keinem der Kristalle ausgebildet.
Zu 9. Also fraglich.
[1] Ausgangswerte der Rechnung.

Die Buchstabenbezeichnung wurde analog derjenigen Sansoni's in seiner Originalarbeit gewählt, da die Änderung desselben im Referat leicht Verwechslungen hervorrufen kann.

a war meist breit ausgebildet, ihm zunächst kam *c*, *o* wurde nicht an allen Kristallen beobachtet, *e* nur an zweien,

p mit nur einer Fläche an einem Kristalle. Vor der Kenntnis von Sansoni's Arbeit war für die Berechnung eine andere Aufstellung gemacht worden, um die große Annäherung an die rhombische Symmetrie darzulegen.

Nach dieser erhalten die Flächen folgende Indices:

$$b = 010,\ a = 100,\ c = \bar{1}01,\ e = \bar{3}01$$
$$o = 101,\ d = \bar{1}11,\ m = 110,\ p = 111.$$

Danach sind die Achsenelemente:

$a = 1{\cdot}4203$ $c = 0{\cdot}7435$	$\lg a = 0{\cdot}15238$ $\lg c = 9{\cdot}87129$	$\lg a_0 = 0{\cdot}28109$ $\lg b_0 = 0{\cdot}12871$	$\lg p_0 = 9{\cdot}71891$ $\lg q_0 = 9{\cdot}87122$	$a_0 = 1{\cdot}9103$ $b_0 = 1{\cdot}3450$	$p_0 = 0{\cdot}5235$ $q_0 = 0{\cdot}7434$
$\mu_{180-\beta} = 89°\ 00^1/_2'$	$\lg h = \lg \sin \mu = 9{\cdot}99993$	$\lg e = \lg \cos \mu = 8{\cdot}23874$	$\lg \frac{p_0}{q_0} = 9{\cdot}84769$	$h = 0{\cdot}9998$	$e = 0{\cdot}0173$

In Sansoni's Aufstellung:

$a = 1{\cdot}5916$ $c = 0{\cdot}7435$	$a' = 1{\cdot}5954$ $c' = 0{\cdot}7415$	$p_0 = 0{\cdot}46713$ $q_0 = 0{\cdot}66336$
$\mu = 63°09'$	$\mu'_\beta = 62°47'$	$\frac{p_0}{q_0} = 0{\cdot}70418$

a', c', μ' sind die von Sansoni berechneten Werte.

Die Tabelle der Positionswinkel ist:

Nr.	Buchstabe	Symbol	φ	ρ	ξ_0	η_0	ξ	η	$\left(\frac{x'}{y'}\text{ für Prismen}\right)$	y'	d'
1	*b*	010	0°	90°00'	0°00'	90°00'	0°00'	90°00'	0	∞	∞
2	*a*	100	90°00'	90 00	90 00	0 00	90 00	0 00	∞	0	∞
3	*c*	001	90 00	26 51	26 51	0 00	26 51	0 00	0·5062	0	0·5062
4	*n*	110	35 09·2	90 00	90 00	90 00	35 09·2	54 50·8	0·7042	—	∞
5	*m*	210	54 37·4	90 00	90 00	90 00	54 37·4	35 22·6	1·4084	—	∞
6	*e*	201	90 00	57 13·7	57 13·7	0 00	57 13·7	0 00	1·5534	0	1·5534
7	*o*	$\bar{2}01$	90 00	28 24·6	—28 24·6	0 00	—28 24·6	0 00	—0·5409	0	0·5409
8	*d*	011	34 15	41 58·3	+26 51	36 37·9	22 06·6	33 33½	0·5602	0·7435	0·8995
9	*p*	$\bar{2}11$	—36 02·1	42 35·9	—28 24·6	36 37·9	—23 27·9	33 11·1	0·5409	0·7435	0·9195

Endlich sei noch eine Zusammenstellung einiger berechneter Kantenwinkel nebst den Messungen und Berechnungen Sansoni's gegeben.

Kantenwinkel.

Buchstabe	Symbol	Hlawatsch berechnet	Sansoni berechnet	Sansoni gemessen
$a:c$	100 : 001	63° 09'	62° 47'	62° 54'
$a:e$	100 : 201	32 46·3	32 40	32 44
$a:d$	100 : 011	67 53·4	—	67 33
$b:n$	010 : 110	35 09·2	(35 $10^1/_2$)	—
$c:o$	001 : $\bar{2}01$	55 15·6	55 11	55 15
$c:n$	001 : 110	74 55·6	74 43	74 06
$o:n$	$\bar{2}01$: 110	74 06·1	—	—
$d:d'$	011 : $0\bar{1}\bar{1}$	67 07	—	66 48
$d:o$	011 : $\bar{2}01$	61 39·1	61 32	61 39
$d:n$	011 : 110	48 02·1	47 56	48 $03^1{}_2$
$d:n'$	011 : $\bar{1}\bar{1}0$	76 23·6	—	—
$p:p'$	$\bar{2}11$: $\bar{2}\bar{1}1$	66 22·2	—	—

Auffallend ist die Annäherung von Sansoni's gemessenen Winkeln an die neu berechneten, gegenüber seinen Berechnungen. Vielleicht liegt bei 001 : 110 eine Verwechslung vor.

Die Spaltbarkeit nach 201 war nicht bemerkt worden, die optischen Eigenschaften stimmten bis auf die Farben, indem die mir vorliegenden Kristalle weiß waren.

Ätzversuche mit Alkohol ergaben auf 100 monosymmetrische Figuren; die Kristalle gehören somit wahrscheinlich der prismatischen Klasse des monoklinen Systems an.«

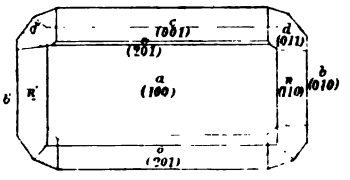


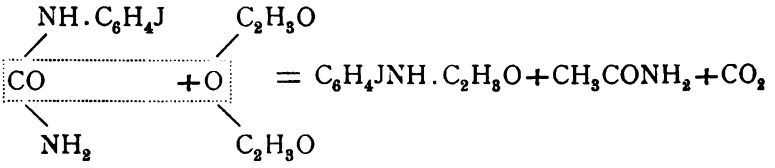
Fig. 1.

Wie schon v. Pechmann und Schmitz[1] gefunden haben, entsteht aus Diphenylharnstoff, bei längerem Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat, Acetanilid, wobei von Anfang an Kohlensäureentwicklung auftrat.

Ein Versuch, den ich in dieser Richtung anstellte, indem die Acetylierung des Parajodphenylharnstoffs so vorgenommen wurde, daß eventuell entweichende Kohlensäure aufgefangen werden konnte, zeigte denn auch, daß schon bei Beginn des Erwärmens mit Essigsäureanhydrid reichlich Kohlensäure entwich. Die Gasentwicklung ist in 2 bis 3 Stunden vollständig beendet, was zugleich den Endpunkt der Reaktion anzeigt.

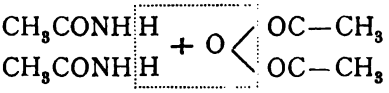
Der zu diesem Zwecke durchgeführte quantitative Versuch wurde analog der Kohlensäurebestimmung in Mineralien ausgeführt und die entweichende Kohlensäure in gewogenen Natronkalkröhren aufgefangen.

6·54 *g* Jodphenylharnstoff lieferten bei zweistündigem Kochen mit Essigsäureanhydrid 1·0031 *g* Kohlensäure. Nimmt man die folgende Reaktionsgleichung an,



so entstünden aus 262 *g* des Harnstoffes 44 *g* Kohlensäure, das entspricht 16·79 %, während durch den Versuch 15·34 % tatsächlich gefunden wurden.

Nach obiger Gleichung entsteht außer dem *p*-Jodacetanilid und Kohlensäure auch noch Acetamid, welches aber durch den Überschuß an Essigsäureanhydrid in das Diacetamid übergeführt wird.[2]

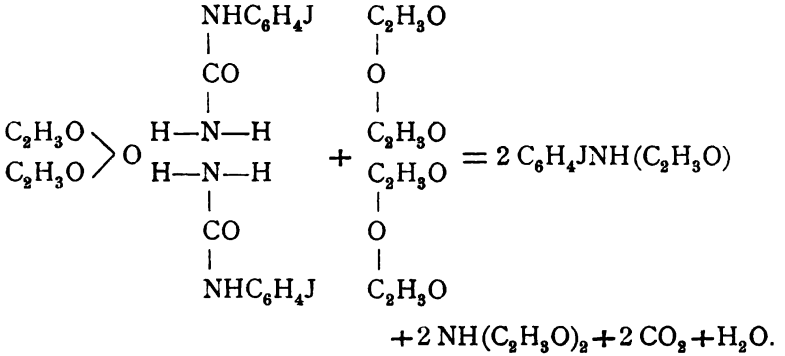


[1] Berl. Ber., *31*, 337.

[2] Berl. Ber., *23*, 2395 ff.

Es wurde nun versucht, auch dieses zu isolieren und nach der Vorschrift von Hentschel verfahren.[1] Hiebei konnte eine kleine Menge eines bei 78° schmelzenden Körpers erhalten werden, der die Eigenschaften des Diacetamids zeigte.

Es läßt sich demnach der Gesamtverlauf des Prozesses durch folgendes Formelbild darstellen:



$$+ 2\,NH(C_2H_3O)_2 + 2\,CO_2 + H_2O.$$

Da bei der Einwirkung von Kaliumcyanat auf Parajodanilin der Parajodphenylharnstoff erhalten worden war, wurde versucht, in analoger Weise den Ortho- und Metajodphenylharnstoff aus den dazugehörigen Aminen darzustellen.

Darstellung des Orthojodphenylharnstoffs aus Orthojodanilin.

Das Orthojodanilin wurde durch Reduktion des *o*-Nitrojodbenzols erhalten. Nach F. Ullmann[2] diazotiert man *o*-Nitranilin und läßt die Lösung des so erhaltenen Diazokörpers in eine auf 40° C. erwärmte Jodkaliumlösung einfließen. Das *o*-Nitrojodbenzol scheidet sich beim Erkalten als fester brauner Kristallkuchen ab.

Das *o*-Nitrojodbenzol wird nun mit der zehnfachen Menge Eisenvitriollösung, der man bis zum deutlichen Geruch nach Ammoniak Salmiakgeist zusetzt, durch acht- bis zehnstündiges

---

[1] Berl. Ber. *23*, 2395 ff.

[2] Berl. Ber., *29*, 1880.

Digerieren am Wasserbade reduziert.[1] Man zieht das entstandene *o*-Jodanilin mit Äther aus und reinigt es durch Destillation im Dampfstrome. Es bildet Nadeln vom Schmelzpunkt 57°.

45 *g* vom dem so erhaltenen *o*-Jodanilin wurden in 60 *g* Eisessig gelöst und unter Wasserkühlung 80 *g* Kaliumcyanat eingetragen. Der ausgeschiedene Kristallbrei wurde im Dampfstrome zur Vertreibung nicht angegriffenen Amins destilliert und der Rückstand nach dem Absaugen aus Wasser umkristallisiert.

Man erhält nach zweimaliger Kristallisation rechtwinkelige, das Licht parallel der Längsrichtung auslöschende Nadeln vom Schmelzpunkt 197 bis 198° C. Die Ausbeute beträgt 88% der theoretischen.

Der *o*-Jodphenylharnstoff löst sich in Wasser und Alkohol sowie in Aceton ziemlich leicht, schwer in Äther oder Benzol; bei der Analyse gab er folgende Zahlenwerte:

I. 0·1984 *g* des bei 100° getrockneten Produktes lieferten bei der Verbrennung 0·2341 *g* Kohlensäure und 0·0481 *g* Wasser.

II. 0·1511 *g* Substanz gaben 14·3 cm^3 Stickstoff bei einem Barometerstand von 742 *mm* und 19° C.

III. 0·2111 *g* lieferten 0·1898 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_7H_7N_2OJ$
	I.	II.	III.	
C	32·19	—	—	32·06
H	2·69	—	—	2·67
N	—	10·80	—	10·69
J	—	—	48·58	48·48

Der so erhaltene *o*-Jodphenylharnstoff wurde nun mit dem zehnfachen Gewicht Essigsäureanhydrid 3 Stunden gekocht und weiter genau so verfahren, wie es bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf *p*-Jodphenylharnstoff der Fall war.

[1] Gazetta chimica, XVII, 187.

Nach zweimaliger Kristallisation aus Wasser erhält man rechteckige, vermutlich monokline Kristalle, gestreckt zu der Orthoachse, das Licht gerade auslöschend, vom Schmelzpunkt 109 bis 110° C.

Dieser Schmelzpunkt stimmt mit dem von Körner und Wender[1] für das *o*-Jodacetanilid angegebenen überein und bestätigte auch die Stickstoffbestimmung die Identität, indem 0·1892 *g* Substanz 9·2 *cm*³ Stickstoff bei 730 *mm* und 17° C. lieferten.

In 100 Teilen:	Gefunden	Berechnet für C_8H_8NOJ
N	5·50	5·37

Darstellung von *m*-Jodphenylharnstoff aus *m*-Jodanilin.

m-Jodphenylharnstoff wurde synthetisch aus *m*-Jodanilin dargestellt, welches man auf dieselbe Weise wie das *o*-Jodanilin durch Reduktion des *m*-Nitrojodbenzols[2] mit Eisenvitriol in ammoniakalischer Lösung erhält.

40 *g* des *m*-Jodanilins wurden in 60 *g* Eisessig gelöst und 70 *g* Kaliumcyanat zugefügt. Darauf wurde das unveränderte Amin mit Dampf abgetrieben und das Reaktionsprodukt durch wiederholte Kristallisation gereinigt. Die Ausbeute beträgt ungefähr 85% der theoretischen.

Metajodphenylharnstoff löst sich leicht in Alkohol, Aceton und Wasser. Aus letzterem umkristallisiert, bildet er rechteckige bis quadratische, das Licht schwach doppelbrechende Tafeln, welche bei 174° schmelzen. Die Analyse der bei 100° C. getrockneten Substanz gab folgende Werte:

I. 0·2011 *g* lieferten 0·2360 *g* Kohlensäure und 0·0489 *g* Wasser.
II. 0·1826 *g* gaben 17·2 *cm*³ Stickstoff bei 738 *mm* Barometerstand und 18° C.
III. Aus 0·2371 *g* Substanz wurden 0·2132 *g* Jodsilber erhalten.

[1] Gazetta chimica, XVII, 490.
[2] Liebig's Annalen, *303*, 338.

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_7H_7N_2OJ$
	I.	II.	III.	
C.....	32·00	—	—	32·06
H	2·70	—	—	2·67
N	—	10·73	—	10·69
J.....	—	—	48·73	48·48

Die Acetylierung wurde genau so wie bei dem Para- und Orthoprodukt durchgeführt und war auch der Verlauf derselbe, indem Orthojodacetanilid erhalten wurde, welches, aus Wasser kristallisiert, rechteckige bis quadratische, das Licht schwach doppelbrechende Tafeln vom Schmelzpunkt 119·5° C. bildet.

Bei der Stickstoffbestimmung wurden aus 0·1576 *g* Substanz 7·6 *cm*³ Stickstoff bei 736 *mm* Barometerstand und 19° C. erhalten.

In 100 Teilen somit:

	Gefunden	Berechnet für C_8H_8NOJ
N	5·46	5·37

Acetylprodukte des Ortho-Meta- und Parajodphenylharnstoffs.

Da, wie aus dem Voranstehenden hervorgeht, durch die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf die einzelnen Jodphenylharnstoffe keine Acetylprodukte erhalten werden konnten, wurde zu deren Darstellung die Acetylierung mit Acetylchlorid in Pyridin versucht, welches Verfahren Walther[1] bei der Acetylierung des Phenylharnstoffs in Anwendung brachte, welches dort zu einem Monoacetylprodukt führte, selbst wenn auch ein Überschuß an Acetylchlorid genommen wurde.

1. Darstellung des Acetyl-*p*-Jodphenylharnstoffs.

Es wurde wieder zuerst der Parajodphenylharnstoff der Acetylierung unterworfen und zu diesem Zwecke wie folgt verfahren.

15 *g* *p*-Jodphenylharnstoff wurden unter Erwärmen in 200 *g* Pyridin gelöst, die Lösung auf +2° abgekühlt und

[1] Journ. f. prakt. Chemie, *59*, 272.

darauf 15 *g* Acetylchlorid tropfenweise unter gutem Rühren zugefügt. Hierauf wurde eine Stunde auf dem siedenden Wasserbad erwärmt und die erkaltete Lösung in kaltes Wasser gegossen, wobei das Acetylprodukt fein kristallinisch ausfiel. Die Ausbeute betrug 90% der Theorie.

Durch Umkristallisieren aus 80prozentigem Alkohol oder aus Wasser wird das Acetylprodukt gereinigt. Aus Alkohol kristallisiert, bildet der Acetyl-*p*-Jodphenylharnstoff lange, säulen- bis dicktafelförmige Kristalle. Die Tafelfläche ist ein Rhomboid mit einem spitzen Winkel von ungefähr $45^1/_2°$. Die Auslöschung gegen die vorherrschende Richtung beträgt ungefähr 44°, gegen die andere nahezu 0°.

Im spitzen Winkel des Rhomboids liegt γ', im stumpfen Winkel α'. Die Doppelbrechung ist sehr stark, die meisten Kristalle zeigen Weiß höherer Ordnung. Aus der Rhomboederfläche tritt keine optische Symmetrielinie aus, die Kristalle sind daher wahrscheinlich triklin. Zwillinge sind häufig, und zwar:

a) Die Zwillingsebene ist die Rhomboidfläche.
b) Die Zwillingsachse ist die kürzere Rhomboidkante, die Längsrichtung der beiden Individuen bilden einen Winkel von 90°.

Der Acetyl-*p*-Jodphenylharnstoff ist in Alkohol sehr leicht, in Wasser und Benzol schwerer und in Äther so gut wie ganz unlöslich. Der Schmelzpunkt liegt bei 248° C., doch tritt schon bei 224° Braunfärbung und bei weiterem Erhitzen über den Schmelzpunkt Zersetzung ein.

Die Analyse des aus Alkohol kristallisierten Produktes gab folgende Werte:

I. 0·1525 *g* bei 100° C. getrockneter Substanz lieferten bei der Verbrennung 0·2012 *g* Kohlensäure und 0·0427 *g* Wasser.
II. 0·1889 *g* gaben 15·2 cm^3 Stickstoff bei 18° C. und 746 *mm* Luftdruck.
III. 0·3281 *g* lieferten bei der Halogenbestimmung 0·2520 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden I.	Gefunden II.	Gefunden III.	Berechnet für $C_9H_9N_2O_2J$
C	35·92	—	—	35·53
H	3·11	—	—	2·96
N	—	9·26	—	9·21
J	—	—	41·50	41·78

Die Acetylbestimmung nach Wenzel wurde versucht, dabei aber ein viel zu hohes, bei verschiedenen Versuchen voneinander abweichendes Resultat erhalten. Eine Untersuchung der vorgelegten Lauge ergab, daß dieselbe Kohlensäure absorbiert hatte. Es wurde nun auch der Inhalt des Destillierkolbens geprüft und konnte in dem Destillationsrückstand Ammoniak nachgewiesen werden. Auch zeigte derselbe nach Zusatz von Salzsäure und Natriumnitrit die Fähigkeit, mit »R-Salz« (β-naphtoldisulfosaures Natrium $OH:SO_3H:SO_3H = 2:3:6$) oder β-Naphtol in alkalischer Lösung zu kuppeln.

Bei der Verseifung mit verdünnter Schwefelsäure (2:1) mußte daher eine vollständige Zersetzung des Acetylproduktes stattgefunden haben und es läßt sich diese auf Grund der gefundenen Zersetzungsprodukte durch folgende Gleichung darstellen:

$$\begin{array}{l} C_6H_4J-NH \qquad\qquad H \\ \qquad\qquad | \qquad\qquad\quad | \\ \qquad O-C \quad + O \\ \qquad\qquad | \qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\qquad\quad H \\ \qquad H-N \qquad\quad H \\ \qquad\qquad | \qquad\qquad\quad | \\ \qquad C_2H_3O + O \\ \qquad\qquad\qquad\quad H \end{array} = C_6H_4JNH_2 + CO_2 + NH_3 + C_2H_4O_2.$$

Oder aber man könnte annehmen, daß zuerst Carbaminsäure entsteht, die in Kohlensäure und Ammoniak zerfällt:

$$\begin{array}{l} \diagup OH \\ CO \\ \diagdown NH_2 \end{array} = CO_2 + NH_3.$$

2. Darstellung des Acetyl-*o*-Jodphenylharnstoffs.

15 *g* *o*-Jodphenylharnstoff wurden in 200 *g* Pyridin gelöst und 15 *g* Acetylchlorid zugefügt. Nach dem Eingießen in kaltes Wasser scheidet sich das Acetylprodukt nicht sogleich, sondern erst nach zwölf- bis zwanzigstündigem Stehen in nahezu ganz reinen Kristallen ab.

Ausbeute 70 bis 80% der theoretisch möglichen.

Nach dem Umkristallisieren aus Wasser ist das Acetylprodukt rein und bildet dann lange Prismen, das Licht bald parallel, bald schief auslöschend, im letzteren Falle bildet α' mit c 31° (an Zwillingen nach 100 gemessen). Auf parallel auslöschenden Nadeln tritt eine stumpfe Bisektrix mit optisch-negativem Charakter aus. Die optische Achsenebene ist in der Längsrichtung, also 010 und das Kristallsystem monoklin.

Die Kristalle zeigen einen Schmelzpunkt von 182° C. In Alkohol und Wasser ist das *o*-Acetylprodukt ziemlich leicht löslich, schwerer in Benzol und fast gar nicht in Äther.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

I. 0·2028 *g* bei 100° C. getrockneter Substanz lieferten 0·2599 *g* Kohlensäure und 0·0554 *g* Wasser.

II. 0·1892 *g* gaben 16·4 cm^3 Stickstoff bei 746 *mm* und 19° C.

III. Aus 0·3677 *g* wurden 0·2820 *g* Jodsilber erhalten.

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_9H_9N_2O_2J$
	I.	II.	III.	
C	34·95	—	—	35·53
H	3·03	—	—	2·96
N	—	9·95	—	9·21
J	—	—	41·45	41·78

3. Darstellung des Acetyl-*m*-Jodphenylharnstoffs.

15 *g* *m*-Jodphenylharnstoff wurden in 150 *g* Pyridin gelöst und wie bei den vorhergehenden Vorschriften verfahren. Bei dem Eingießen in kaltes Wasser scheidet sich dieses Acetyl-

produkt sofort aus. Die Ausbeute beträgt 80 bis 85% der Theorie.

Nach dem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol erhält man lange, das Licht parallel der Längsrichtung $= \alpha'$ auslöschende Prismen. In konvergentem Lichte sieht man, daß jenseits des Gesichtsfeldes eine spitze Bisektrix mit sehr kleinem Achsenwinkel austritt. Die Achsenebene steht senkrecht auf der Längsrichtung, diese ist also β und der optische Charakter positiv. Das Kristallsystem ist also monoklin mit Längserstreckung nach der Orthoachse oder rhombisch. In letzterem Falle ist die Tafelfläche eine Prismenfläche. Die Doppelbrechung ist schwächer wie bei dem Acetyl-*p*-Jodphenylharnstoff.

Acetyl-*m*-Jodphenylharnstoff schmilzt bei 201° C., ist in Alkohol leicht, schwerer in Wasser oder Benzol, in Äther hingegen kaum löslich. Bei der Analyse lieferte er folgende Resultate:

I. 0·1906 *g* bei 100° C. getrockneter Substanz gaben 0·2531 *g* Kohlensäure und 0·0516 *g* Wasser,

II. Aus 0·2746 *g* wurden 21·3 cm^3 Stickstoff bei 744 *mm* und 18° C. erhalten.

III. 0·3239 *g* gaben bei der Halogenbestimmung 0·2518 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_9H_9N_2O_2J$
	I.	II.	III.	
C	36·23	—	—	35·53
H	3·00	—	—	2·96
N	—	8·91	—	9·21
J	—	—	42·01	41·78

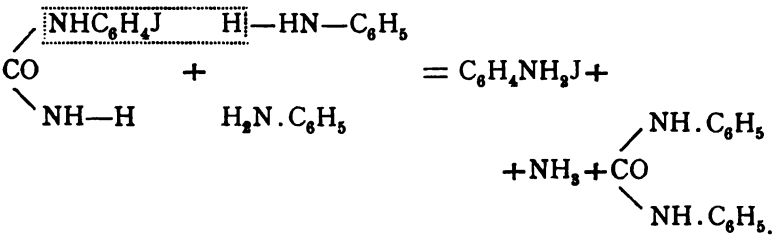
Einwirkung von Anilin auf die Jodphenylharnstoffe.

In der Absicht, das Kondensationsprodukt

$$C_6H_4JNH—OC—NHC_6H_5$$

darzustellen, wurde *p*-Jodphenylharnstoff mit der zehnfachen Menge Anilin im siedenden Anilinbade erwärmt. Hiebei erfolgte Reaktion unter Austritt reichlicher Mengen von Ammoniak.

Die Untersuchung der Reaktionsmasse zeigte jedoch, daß nicht das erwartete Kondensationsprodukt entstanden war, sondern daß aus dem *p*-Jodphenylharnstoff unter Bildung von *p*-Jodanilin und Ammoniak Diphenylharnstoff entsteht. Der Prozeß läßt sich in folgender Weise darstellen:



Um das überschüssige Anilin, das entstandene Jodanilin und den gebildeten Diphenylharnstoff zu trennen, wurde wie folgt verfahren.

Das Reaktionsprodukt wurde im Wasserdampfstrome destilliert. Hierbei geht das Anilin und das Parajodanilin über, während der Diphenylharnstoff im Destillationskolben zurückbleibt. Dem Destillate wurde Salzsäure zugesetzt, wobei die beiden Amine in ihre Chlorhydrate übergehen. Die Lösung beider wurde nun durch Eindampfen konzentriert. Bei darauffolgender Abkühlung scheidet sich das salzsaure *p*-Jodanilin als in Wasser schwerer löslich zuerst aus. Durch Zusatz von Ammoniak wurde die freie Base erhalten, die nach dem Umkristallisieren aus Äther und Trocknen über Schwefelsäure im Vakuum den Schmelzpunkt 63° zeigte.

Bei der Jodbestimmung ergab das so getrocknete *p*-Jodanilin folgenden Wert:

0·2191 *g* Substanz lieferten 0·2356 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C_6H_6NJ
J	58·11	57·99

Der Diphenylharnstoff wurde zweimal aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, worauf er den richtigen Schmelzpunkt von 235° C. zeigte und sich als jodfrei erwies.

Die Elementaranalyse der bei 100° C. getrockneten Substanz ergab:

I. 0·1719 *g* lieferten 0·4647 *g* Kohlensäure und 0·0898 *g* Wasser.

II. 0·1395 *g* Substanz gaben 16·1 cm^3 Stickstoff bei 738 *mm* und 15° C.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{18}H_{12}N_2O$
	I.	II.	
C	73·70	—	73·59
H	5·80	—	5·66
N	—	13·29	13·20

Es wurde nun auch der Ortho- und Metajodphenylharnstoff derselben Reaktion unterworfen, wobei jedesmal Ammoniak austrat und das entsprechende Amin neben Diphenylharnstoff entstand, welch letzterer durch seinen richtigen Schmelzpunkt von 235° C. erkannt und identifiziert wurde.

In Kürze zusammengefaßt, ergibt sich aus vorliegender Arbeit folgendes:

Bei der Einwirkung von Jod in statu nascendi auf Monophenylharnstoff entsteht aus letzterem *p*-Jodphenylharnstoff.

Aus dem Ortho- und Metajodanilin erhält man leicht mit Hilfe von Kaliumcyanat die Ortho- und Metajodphenylharnstoffe.

Bei der Einwirkung von siedendem Essigsäureanhydrid entstehen aus den jodierten Harnstoffen die Jodacetanilide, bei der Einwirkung von siedendem Anilin erfolgt in jedem Falle Bildung von Diphenylharnstoff.

Durch Behandlung der in Pyridin gelösten Harnstoffe mit Acetylchlorid entstehen die Monoacetylprodukte derselben.

Indem ich mir weitere Mitteilungen auf diesem Gebiete wie über Nitroprodukte der Jodphenylharnstoffe und deren Reduktionsprodukte sowie über Chlorphenyl- und Jodtolylharnstoffe vorbehalte, sei es mir gestattet, Herrn Dr. Böck für seine Anregung zu danken. Herrn Dr. Hlawatsch, welcher die Freundlichkeit hatte, die Messungen der Kristalle des *p*-Jodacetanilids vorzunehmen sowie die beschriebenen Produkte auf ihre optischen Eigenschaften zu untersuchen, sei auch an dieser Stelle der Dank ausgesprochen.

Über die Einwirkung von Acetamid auf Aldehyde und von Formamid auf Acetophenon

von

Max Reich.

Aus dem chemischen Laboratorium des Hofrates Prof. Ad. Lieben an der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 23. Juni 1904.)

Über die Einwirkung von Acetamid auf Aldehyde.

Über die Einwirkung von Säureamiden auf Aldehyde liegen bereits mehrere Arbeiten vor. Die diese Kondensationen betreffende Literatur ist in einer von Albert Reich über dieses Thema ausgeführten Arbeit zusammengestellt. Im Hinblick auf diese Kondensationen unternahm ich es auf Anregung des Herrn Hofrates Prof. Dr. Lieben, die Einwirkung von Acetamid auf Isobutyraldehyd und auf Capronaldehyd zu untersuchen.

Kondensation von Isobutyraldehyd mit Acetamid.

8 *g* Isobutyraldehyd wurden mit 12 *g* Acetamid (im Verhältnis 1 Molekül Isobutyraldehyd zu 2 Molekülen Acetamid) im geschlossenen Rohr 9 Stunden auf 175° erhitzt. Im Rohr bildete sich kein Überdruck. Die etwas verfärbte Flüssigkeit wurde im Vakuum überdestilliert. Zuerst ging der Aldehyd über. Bei 15 *mm* Druck ging bei 99 bis 102° beinahe alles über und erstarrte nach kurzer Zeit. Die weiße Kristallmasse wurde auf dem Tonteller abgepreßt. Durch Schmelzpunktbestimmung wurde der Körper mit reinem Acetamid identifiziert, womit auch der Siedepunkt übereinstimmt.

Kondensation mittels Pyridin.

8 *g* Isobutyraldehyd wurden mit 12 *g* Acetamid und 6 *g* Pyridin als Kondensationsmittel im zugeschmolzenen Rohr 12 Stunden auf 180° erhitzt. Es bildete sich kein Überdruck. Der verfärbte, schwach grünlich schillernde Inhalt wurde im Vakuum destilliert. Nachdem etwas Aldehyd, Pyridin und Acetamid übergegangen war, erstarrte der Kolbeninhalt noch während des Erhitzens. Die Destillation wurde hierauf abgebrochen und die braune Masse auf einer Tonplatte aufgestrichen, wobei sie blendend weiß wurde. Um gewiß zu sein, daß die Substanz einheitlich sei, kristallisierte ich sie aus Alkohol (99·8 %) fraktioniert aus und machte von den einzelnen Fraktionen Schmelzpunktbestimmungen. Es ergab sich, daß alle drei Fraktionen miteinander identisch waren; der Körper beginnt bei 214° zu sublimieren und schmilzt bei 216° unter Zersetzung. Beim Erhitzen auf dem Porzellandeckel sublimiert er unzersetzt unter Bildung voluminöser Rauchwolken, die in der Luft sofort erstarren. Im Vakuum von 20 *mm* sublimiert er bei 111 bis 112°. Die Ausbeute an reiner Substanz betrug etwa 25 %. des angewandten Aldehyds. Der Körper bildet farb- und geruchlose Nadeln, ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich, in heißem leichter, leicht löslich in Alkohol, Äther, Phenol, Bromoform, unlöslich in Benzol.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0·2207 *g* Substanz gab mit CuO verbrannt 0·4491 *g* CO_2 und 0·1853 *g* H_2O.

0·2601 *g* Substanz gab mit CuO verbrannt 0·5322 *g* CO_2 und 0·2152 *g* H_2O.

0·1891 *g* Substanz gab mit CuO verbrannt 0·3850 *g* CO_2 und 0·1564 *g* H_2O.

Die Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl ergab folgendes Resultat:

I. Substanz = 0·1918 *g*. Der entwickelte Ammoniak wurde in 7 cm^3 HCl (0·0213 *g* in 1 cm^3) geleitet; diese wurde mit 10·25 cm^3 KOH (0·01041) zurücktitriert: N = 0·03075 *g*. Dem entsprechen 16·03 % N.

II. Substanz = 0·2200 *g*, HCl (0·0213 = 7 *cm*³, KOH (0·01041) = 8·40 *cm*³, N = 0·03557 *g*. Dem entsprechen 16·17% N.

III. Substanz = 0·2018 *g*, HCl (0·0213) = 7 *cm*³, KOH (0·01041) = 9·5 *cm*³, N = 0·03270 *g*. Dem entsprechen 16·20% N.

Die Analyse ergab also folgendes Resultat:

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet auf C_4H_8NO
	I.	II.	III.	
C	55·5	55·79	55·5	55·74
H	9·41	9·28	9·27	9·38
N	16·03	16·17	16·20	16·3
O	19·06	18·76	19·03	18·58

Hieraus ergibt sich die empirische Formel $(C_4H_8NO)_n$.

Zur Ermittlung von *n* wurde eine Molekulargewichtsbestimmung gemacht. Als geeignetstes Lösungsmittel fand ich Phenol und wurde die Bestimmung mit dem Apparat nach Eikmann nach der Gefrierpunktsmethode gemacht.

I. Substanz = 0·1280 *g*, Phenol 7·29 *g*, Depression = 0·75°, Molekulargewicht = 169.

II. Substanz = 0·1092 *g*, Phenol = 7·29 *g*, Depression = 0·65°, Molekulargewicht 165. Nach der Formel $C_8H_{16}N_2O_2$ berechnet sich das Molekulargewicht zu 172·24.

Es sind also mit einem Molekül Isobutyraldehyd zwei Moleküle Acetamid unter Abspaltung von einem Molekül Wasser in Verbindung getreten. Nach Analogie mit schon früher ausgeführten Reaktionen verläuft diese also folgendermaßen:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CH.CH\!:\!O + \begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\!\!:\!\begin{matrix} NH.CO.CH_3 \\ NH.CO.CH_3 \end{matrix}$$

$$= \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CH.CH\!<\!\begin{matrix} NH.CO.CH_3 \\ NH.CO.CH_3 \end{matrix}$$

Wenn die Reaktion auf diese Weise verläuft, hat das Produkt keine doppelte Kohlenstoffbindung, darf also nicht Brom addieren; ferner ist zu erwarten, daß beim Erwärmen

mit verdünnter Schwefelsäure der Aldehyd wieder zurückgebildet wird.

Bromaddition.

Ein Versuch, ob die Verbindung Brom addiert, ergab ein negatives Resultat.

Verseifung mit verdünnter Schwefelsäure.

1 *g* Substanz wurde mit 10 cm^3 Wasser und $1^1/_2$ cm^3 konzentrierter Schwefelsäure am Rückflußkühler erhitzt. Nach kurzer Zeit verbreitete sich der intensive charakteristische Geruch des Isobutyraldehyds. Nach halbstündigem Erhitzen wurde das Kölbchen vom Wasserbade entfernt. Das Endprodukt reduziert ammoniakalische Silberlösung, wonach sich also der Aldehyd wieder zurückgebildet hat. Die Essigsäure wurde durch Erhitzen mit Alkohol und konzentrierter Schwefelsäure durch Esterbildung am Geruch erkannt. Auch Ammoniak (aus Acetamid) war durch Erhitzen mit Kalilauge nachzuweisen.

Die Substanz selbst wird durch ammoniakalische Silberlösung schwach grau verfärbt. Dies beruht wahrscheinlich darauf, daß die Substanz durch längeres Erhitzen mit Ammoniak spurenweise verseift wird und der gebildete Aldehyd die Silberlösung reduziert. Die Substanz selbst enthält keine freie Aldehydgruppe.

Aus diesen Versuchen folgt, daß die Reaktion auf die oben angegebene Weise verlaufen ist unter Bildung von Dimethyläthylidendiacetamid von der Konstitutionsformel:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \!\!> CH—CH < \!\!\begin{matrix} NH.CO.CH_3 \\ NH.CO.CH_3 \end{matrix} .$$

Da sich der Körper mit verdünnter Schwefelsäure verseifen läßt, versuchte ich noch eine Verseifung mit Wasser und mit verdünnter Kalilauge.

Verseifung mit Wasser.

Nach zweistündigem Kochen mit Wasser konnte keine Aldehydbildung nachgewiesen werden.

Verseifung mit verdünnter Kalilauge.

$^5/_4\,g$ Substanz wurden mit 10% Kalilauge gekocht und zwar am Rückflußkühler. Nach kurzer Zeit bemerkte ich deutlichen Aldehydgeruch. Nach halbstündigem Kochen destillierte ich den gebildeten Aldehyd mit der Hauptmenge des Wassers ab und wies ihn durch Reduktion ammoniakalischer Silberlösung nach. Der Rückstand wurde stark eingeengt, dann mit konzentrierter Schwefelsäure versetzt und abdestilliert. Es ging eine ziemlich konzentrierte Essigsäure über. Zum Nachweis derselben wurde das Destillat mit einem Überschuß von frisch gefälltem Silbercarbonat erwärmt und heiß filtriert. Das Filtrat ließ ich unter Ausschluß von Licht auskristallisieren und erhielt ein ziemlich weißes Silbersalz. $1{\cdot}2375\,g$ desselben wurden im Porzellantiegel geglüht und gaben $0{\cdot}7802\,g$ Silber, woraus sich $63{\cdot}07\%$ Silber berechnen. Essigsaures Silber enthält $64{\cdot}52\%$ Silber.

Kondensation von Capronaldehyd mit Acetamid.

$7\,g$ Capronaldehyd wurden mit $8{\cdot}5\,g$ Acetamid (2 Moleküle Acetamid auf 1 Molekül Aldehyd) und Pyridin als Kondensationsmittel 12 Stunden auf 180 bis 185° im Einschmelzrohr erhitzt. Es bildete sich kein Überdruck. Das grünlich schillernde Reaktionsprodukt wurde einer Vakuumdestillation unterworfen. Anfangs ging Aldehyd und Pyridin über, später kamen größere Mengen Acetamid. Beim Erhitzen im Ölbade bis 135° ging keine weitere Fraktion über. Der Rückstand, eine dicke braune Flüssigkeit, erstarrte nach längerem Stehen. Die Masse wurde mit einer Mischung von Alkohol und Äther gelöst und auskristallisiert. Die noch stark feuchte Masse wurde auf einen Tonteller aufgestrichen, wobei sie sich vollständig entfärbte und eine blendend weiße Farbe annahm. Hierauf wurde sie im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Als Schmelzpunkt ergab sich 140°. Da die dem zu erwartenden Produkte analogen Körper auf einen viel höheren Schmelzpunkt schließen ließen, kristallisierte ich den Körper fraktioniert aus. Als Lösungsmittel nahm ich wieder ein Gemisch von Alkohol und Äther. Die drei Fraktionen ergaben als Schmelzpunkte: I. Fraktion

beginnt bei 95° teilweise zu schmelzen, ist also stark mit Acetamid (Schmelzpunkt 82°) verunreinigt. II. Fraktion: Schmelzpunkt 145°. III. Fraktion: Schmelzpunkt 145°.

Die beiden letzten Fraktionen bestehen also aus reiner Substanz. Die Ausbeute an reiner Substanz war auf 30 *g* Capronaldehyd bloß 5 *g*. Kristallform: schmale Blättchen. Löst sich in Wasser sehr schwer, leicht in Alkohol, Äther und Phenol, unlöslich in Benzol.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

I. 0·1532 *g* Substanz gaben, mit CuO verbrannt, 0·3337 *g* CO_2 (= 0·0910 *g* C) und 0·1350 *g* H_2O (= 0·01513 *g* H).
II. 0·7786 *g* Substanz gaben, mit CuO verbrannt, 0·3905 *g* CO_2 (= 0·1065 *g* C) und 0·1582 *g* H_2O (= 0·01773 *g* H).
III. 0·1498 *g* Substanz gaben, mit CuO verbrannt, 0·3281 *g* CO_2 (= 0·0895 *g* C) und 0·1323 *g* H_2O (= 0·01483 *g* H).

Die Stickstoffbestimmungen nach Kjeldahl ergaben folgende Zahlen:

I. Substanz = 0·1926 *g*; HCl (0·0213) = 7 cm^3; KOH (0·0141) = 11·5 cm^3; N = 0·0275 *g*.
II. Substanz = 0·2390 *g*; HCl (0·0213) = 7 cm^3; KOH (0·01041) 8·9 cm^3; N = 0·03427 *g*).

Die Analyse ergab also folgendes Resultat:

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet auf $C_5H_{10}NO$
	I.	II.	III.	
C	59·4	59·7	59·8	59·92
H	9·8	9·93	9·9	10·08
N	14·3	14·34	—	14·02
O	16·5	16·03	—	15·98

Hieraus ergibt sich die empirische Formel $(C_5H_{10}NO)_n$.

Zur Ermittlung von *n* wurde eine Molekulargewichtsbestimmung durch Gefrierpunktserniedrigung mit dem Eikmann'schen Apparat mit Phenol als Lösungsmittel gemacht.

I. 0·1021 *g* Substanz erniedrigten, in 8·12 *g* Phenol gelöst, den Schmelzpunkt um 0·50°. Daraus berechnet sich das Molekulargewicht zu 181.

II. 0·1962 *g* Substanz erniedrigten, in 8·12 *g* Phenol gelöst, den Schmelzpunkt um 0·90°. Daraus berechnet sich das Molekulargewicht zu 193. Für $C_{10}H_{20}N_2O_2$ berechnet sich dasselbe zu 200·28.

Die Reaktion verlief also folgendermaßen, analog der vorigen:

$$CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CHO + \begin{matrix} HNH.CO.CH_3 \\ HNH.CO.CH_3 \end{matrix}$$

$$= CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH\left\langle\begin{matrix} NH.CO.CH_3 \\ NH.CO.CH_3 \end{matrix}\right. + H_2O.$$

Dieses Produkt besitzt keine doppelte Bindung, was auch durch den negativen Verlauf einer versuchten Bromaddition nachgewiesen erscheint.

Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure.

Um zu untersuchen, ob dieser Körper, ähnlich dem vorhergehenden, durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt wird, kochte ich etwa 1 *g* Substanz mit 10 cm^3 Wasser und 1·5 cm^3 Schwefelsäure (95%) am Rückflußkühler. Bald konnte man den charakteristischen intensiven Geruch nach Capronaldehyd wahrnehmen. Nach halbstündigem Erhitzen untersuchte ich das Produkt auf Aldehyd, Essigsäure und Ammoniak.

Eine ammoniakalische Silberlösung wurde kräftig reduziert, wodurch der Aldehyd nachgewiesen erscheint. Die Essigsäure konnte ich durch Erhitzen mit Alkohol und konzentrierter Schwefelsäure am Geruche des gebildeten Esters erkennen. Ammoniak wies ich durch Kochen mit Kalilauge nach. Die Substanz zerfällt also durch Verseifung mit verdünnter Schwefelsäure in ihre Komponenten.

Die Reaktion verlief also auch hier nach der oben angegebenen Reaktionsgleichung, indem sich 2 Moleküle Acetamid mit 1 Molekül Capronaldehyd unter Abspaltung von 1 Molekül Wasser kondensieren zu Hexylidendiacetamid von der Konstitutionsformel:

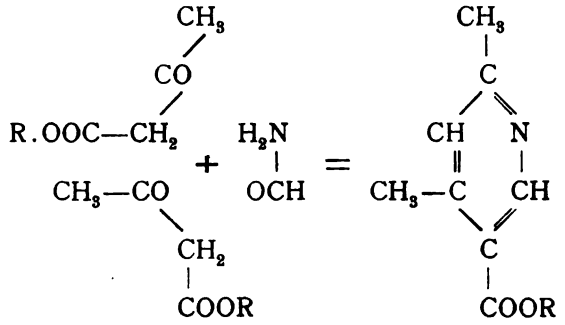
$$CH_3.(CH_2)_4.CH\begin{matrix}NH.CO.CH_3\\NH.CO.CH_3.\end{matrix}$$

Über die Einwirkung von Acetophenon auf Formamid.

Über die Einwirkung von Säureamiden auf Ketone liegen sehr wenig Arbeiten vor. Die eine handelt über die Einwirkung von Acetessigester auf Formamid und Acetamid. Bei der Kondensation mit Acetamid, mit Aluminiumchlorid als Kondensationsmittel, bildete sich unter Wasserabspaltung nach folgender Reaktionsgleichung:

$$CH_3.CO.CH_2.COOC_2H_5 + H_2N.CO.CH_3 = CH_3.C\begin{matrix}N.CO.CH_3\\CH_2.COOC_2H_5\end{matrix} + H_2O.$$

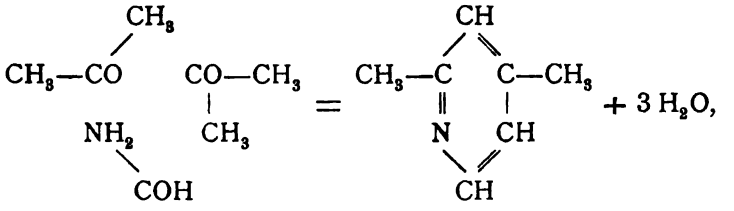
Beim Erhitzen von Acetessigester mit Formamid und Zinkchlorid auf 100° entstehen Lutidincarbonsäureester:



$$+CO_2 + R.OH + 2\,H_2O$$

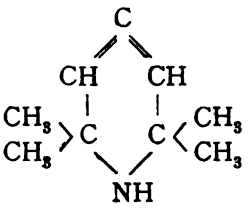
und zuweilen eine Base $C_{12}H_{15}NO_2$ (Canzoneri und Spica, Gazetta italiana chim., *14*, 499; *15*, 173; *16*, 452).

Eine andere Arbeit von Canzoneri und Spica (Gazetta italiana chim., *14*, 342) handelt über die Einwirkung von Formamid und Acetamid auf Aceton. Sie erwarteten, daß die Reaktion folgendermaßen verlaufen werde:

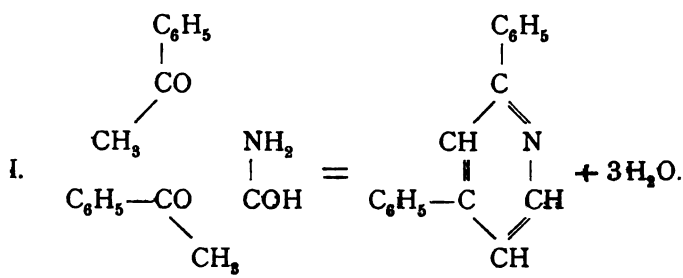


$$+ 3\,H_2O,$$

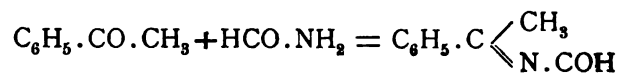
also bei der Kondensation mit Formamid ein α,γ-Dimethylpyridin, bei der mit Acetamid ein $\alpha,\gamma,\varepsilon$-Trimethylpyridin erhalten werde. Dies war aber nicht der Fall; es bildete sich vielmehr bei der Einwirkung von Acetamid Dehydroacetonamin, ein Körper, der von Heintz beschrieben wurde (Liebig's Annalen, *183*, 276), bei der Einwirkung von Formamid Dehydrotriacetonamin, der nach Heintz folgende Konstitutionsformel besitzt:



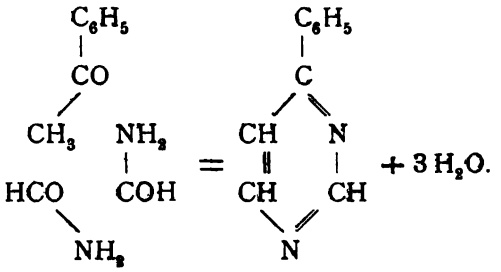
Bei der Kondensation mit Aceton konnten beide CH_3-Gruppen an der Kondensation teilnehmen. Um nun die Reaktion einfacher zu gestalten, versuchte ich die Kondensation mit Acetophenon, wodurch nur mehr eine CH_3-Gruppe an der Reaktion teilnehmen konnte. Ich erwartete also, daß Acetophenon mit Formamid sich nach folgender Gleichung zu α,γ-Diphenylpyridin kondensieren werde:



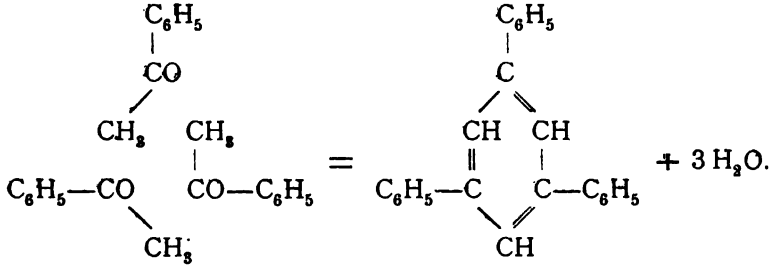
Die Reaktion könnte aber auch analog der Kondensation von Acetamid mit Acetessigester verlaufen:



Endlich konnten 2 Moleküle Formamid mit 1 Molekül Acetophenon unter Bildung eines Phenylpyrimidins zusammentreten:

III. 

Nachdem ein Versuch einer Kondensation von Formamid mit Acetophenon und entwässertem Natriumsulfat ein negatives Resultat ergeben hatte, erhitzte ich 25 *g* Acetophenon (1 Molekül) mit 19 *g* Formamid (2 Moleküle) mit 20 *g* $ZnCl_2$ als Kondensationsmittel im Ölbade 9 Stunden mit Rückflußkühler auf 170 bis 180°. Das farblose Gemisch verfärbte sich bald, wurde mit der Zeit dunkelbraun, dickflüssig und endlich fest. Ich versuchte, nach dem Erkalten den harzigen Kuchen mit Alkohol und Äther aufzunehmen, was aber nur sehr langsam vor sich ging. Ich setzte daher verdünnte Salzsäure zu, wobei sich die ganze Masse auflöste. Um die stickstoffhältigen Produkte von den anderen zu trennen, dampfte ich den Alkohol und Äther auf dem Wasserbad ab, wobei sich große Mengen von rotbraun gefärbtem Harz abschieden. Aus diesen konnte ich durch Auskristallisieren aus Alkohol einen schön in rhombischen Tafeln kristallisierenden Körper erhalten, den ich durch den Schmelzpunkt mit Triphenylbenzol identifizieren konnte. Der weitaus größere Teil hatte sich also folgendermaßen kondensiert:



In der Salzsäure hatten sich alle stickstoffhaltigen Produkte und Zinkchlorid gelöst. Um sie aus derselben zu gewinnen, versetzte ich die Lösung mit festem Natrium-

carbonat, wobei außer einem öligen Produkt auch Zinkcarbonat ausfiel, das beim späteren Ausziehen mit Äther sehr störend wirkte. Kalilauge, die das Zinkhydroxyd gelöst hätte, konnte ich nicht verwenden, da ich fürchtete, daß durch dieses ein Teil des stickstoffhaltigen Reaktionsproduktes unter Abspaltung von Ammoniak zersetzt werden könnte. Hierauf wurde im Scheidetrichter ausgeäthert, über Pottasche getrocknet und dann der Äther abgedunstet. Das kristallisierte Produkt war noch etwas verfärbt und hatte einen eigentümlichen durchdringenden Geruch. Ich löste daher nochmals in Äther und strich nach dem Abdunsten desselben die noch stark feuchte Masse auf einer Tonplatte auf. Hierauf trocknete ich den Körper über Schwefelsäure. Das Produkt hatte einen schwachen angenehmen Geruch und war beinahe farblos. Schmelzpunkt 60°.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

C	78·7	79·2
H	5·67	5·45
N	14·8	—

Eine Molekulargewichtsbestimmung nach Beckmann mit Benzol als Lösungsmittel ergab 163 und 175.

Die Stickstoffbestimmung wurde durch Verbrennen mit Kupferoxyd gemacht, da bei einer Kjeldahl-Bestimmung nicht die geringste Spur Ammoniak gebildet wurde. Beim Erhitzen der Substanz mit Natronkalk bildet sich ebenfalls kein Ammoniak, während der Stickstoff durch Glühen mit metallischem Natrium in Berlinerblau übergeführt werden konnte. Ein solches Verhalten zeigen nur Körper, bei denen der Stickstoff an Sauerstoff gebunden ist oder bei welchen der Stickstoff an einer Ringbildung beteiligt ist. Da der Körper sauerstofffrei ist, kann nur das letztere der Fall sein. Die Reaktion kann also nur nach Gleichung I oder III verlaufen sein. Die dabei entstehenden Körper haben folgende Zusammensetzung:

	C	H	N
Diphenylpyridin	88·25	5·68	6·07
Phenylpyrimidin	76·85	5·17	17·98
Reaktionsprodukt	79·2	5·47	14·8

Die durch die Analyse gefundenen Zahlen stimmen also mit keinem der beiden Körper überein; jedoch erkennt man sofort, daß alle Zahlen des Reaktionsproduktes zwischen den entsprechenden Zahlen der beiden zu erwartenden Körper liegen. Es lag also der Gedanke nahe, daß es sich um ein Gemisch der beiden handelt. So liefert z. B. ein Gemisch von neun Teilen Phenylpyrimidin mit zwei Teilen Diphenylpyridin folgende Zahlen:

C 79·83, H 5·26, N 15·82,

die mit den gefundenen Zahlen annähernd übereinstimmen. Auch die Molekulargewichtsbestimmung spricht dafür. Ein nach dem oben angeführten Verhältnis zusammengesetztes Gemisch würde ein scheinbares Molekulargewicht von 170 ergeben, das mit den gefundenen Zahlen 163 und 175 sogar sehr gut übereinstimmt. Auch der niedrige Schmelzpunkt läßt auf ein Gemisch schließen. Ich untersuchte daher den sehr geringen Rest meines Reaktionsproduktes, um zu konstatieren, daß zwei Substanzen in demselben vorhanden sind. Während sich die Substanz in Alkohol, Äther und Benzol leicht und gleichmäßig auflöst, gelang es mir, in Petroläther eine sehr verschiedene Löslichkeit zu finden. Ein Teil löst sich sehr leicht, während der Rest erst nach Zusatz von sehr viel Petroläther in Lösung geht. Es gelang mir auch, bei einer Untersuchung unter dem Mikroskop zweierlei Kristallformen zu unterscheiden; der eine Körper kristallisiert in Blättchen, der andere in langen feinen Nadeln.

Meine Ansicht, daß sowohl Diphenylpyridin als auch Phenylpyrimidin entstanden sind, gründet sich also auf folgende Ergebnisse: Aus dem Verhalten der Substanz bei der Stickstoffbestimmung kann mit Sicherheit geschlossen werden, daß der Stickstoff ringförmig gebunden ist. In diesem Falle kann die Reaktion nur nach Gleichung I oder III verlaufen sein. Die Analyse wie auch die Molekulargewichtsbestimmung stimmen sehr annähernd auf ein Gemisch der in Frage kommenden Körper. Endlich konnten zwei Kristallformen in der Substanz erkannt werden. Daß dabei hauptsächlich Phenylpyrimidin entstanden ist, erkläre ich mir daraus, daß das Verhältnis von

2 Molekülen Formamid mit 1 Molekül Acetophenon dieser Reaktion, die ein solches Verhältnis verlangt, günstiger war als die Bildung des Diphenylpyridins, das ein Verhältnis von 2 Molekülen Acetophenon zu 1 Molekül Formamid verlangt. Daß trotzdem eine verhältnismäßig größere Menge des Diphenylpyridins entstehen konnte, erkläre ich mir aus der größeren Neigung zur Bildung eines Pyridinringes als zu der eines Pyrimidinringes. Die Ausbeute war keine gute, da ein großer Teil des Acetophenons durch das Zinkchlorid zu Triphenylbenzol kondensiert wurde. Ich glaube also, daß bei der Kondensation von 2 Molekülen Acetophenon mit 1 Molekül Formamid fast nur Diphenylpyridin entstehen würde und daß auch die Ausbeute durch die Wahl eines anderen Kondensationsmittels zur Vermeidung der allzu großen Bildung von Triphenylbenzol bedeutend verbessert werden könnte. Durch Ersatz von Acetophenon durch Aldehyd würde sich dann nach analoger Reaktion Pyridin bilden. Ich hoffe, in kurzer Zeit die Arbeit über dieses Thema fortsetzen zu können.

Es sei mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, dem Herrn Hofrat Prof. Dr. Ad. Lieben, meinen innigsten Dank für die mir bei der Ausführung dieser Arbeit gütigst erteilten Ratschläge auszusprechen.

Über die Kondensation von Diphensäureanhydrid mit Toluol

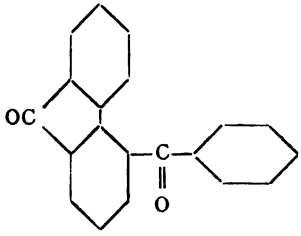
von

stud. phil. **Hans Pick.**

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

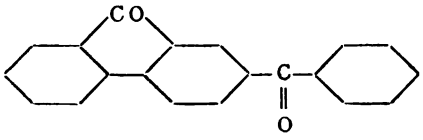
(Vorgelegt in der Sitzung am 23. Juni 1904.)

Im hiesigen Laboratorium hat R. Goetz[1] durch Kondensation des Diphensäureanhydrids mit Benzol nach Friedel-Crafts ein saures und ein neutrales Produkt erhalten. Das saure Produkt war die Diphenylenketonkarbonsäure, das neutrale ein Diketon:



Benzoylfluorenon

Ein Isomeres des letzteren hat dann M. Fortner[2] durch Oxydation eines Benzoylfluorenons (gewonnen durch Kondensation von Fluoren und Benzoylchlorid mittels der Aluminiumchloridmethode) dargestellt.



[1] Monatshefte für Chemie, Bd. 22, 1037 (1901).

[2] Ebenda, Bd. 23, 921 (1902).

Auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. Goldschmiedt habe ich die Kondensation des Diphensäureanhydrids mit Toluol in Gegenwart von Aluminiumchlorid studiert.

Für die Kondensation des Diphensäureanhydrids mit Toluol hat sich nach verschiedenen Versuchen das folgende Verfahren als das beste erwiesen:

In einem Kolben mit schräg aufgesetztem Rückflußkühler wurden 10 *g* Diphensäureanhydrid in zirka 1 *l* Toluol unter mäßigem Erwärmen gelöst und bis zum Ende einer merkbaren Reaktion mit pulverisiertem wasserfreien Aluminiumchlorid versetzt. Die zuerst farblose Lösung wird mit dem Fortschreiten der Reaktion zuerst gelb, endlich dunkelrot. Das Reaktionsgemisch wurde nach dem Erkalten mit Wasser und Salzsäure zersetzt, wobei sich voluminöse, feste Massen abscheiden. Die Trennung der wässerigen von der Toluolschichte wurde nun ohne vorheriges Abfiltrieren der festen Bestandteile mittels Scheidetrichter vorgenommen und jede der Schichten durch ein eigenes Filter von den festen Massen befreit.

Die letzteren wurden nochmals mit Salzsäure behandelt, der feste Rückstand abgesaugt, mit Wasser gewaschen und mit Sodalösung digeriert. Hierauf wurde filtriert und das alkalische Filtrat angesäuert. Es bilden sich harzige, hellgelbe Klumpen, welche in Alkohol gelöst wurden. Aus der alkoholischen Lösung scheiden sich gelbe Nadeln ab, welche nach mehrmaligem Umkristallisieren den Schmelzpunkt 227° zeigten. Dieser Schmelzpunkt ist identisch mit dem der Fluorenonkarbonsäure, welche Graebe und Aubin[1] beschrieben haben. Die geringe Löslichkeit der von mir isolierten Substanz, selbst in siedendem Wasser, ist ein weiterer Beleg für die Identität der beiden Körper.

Die durch ein Faltenfilter gegossene Toluollösung wurde durch wiederholtes Schütteln mit Sodalösung vom sauren Reaktionsprodukt befreit. Dieses isoliert, ergab den Schmelzpunkt 227° (Fluorenoncarbonsäure).

Das Toluol wurde hierauf mit Wasserdampf vertrieben und das zurückbleibende dunkelrote Öl mit Äther behandelt,

[1] Annalen, Bd. 247, 257 (1889).

in welchem das Kondensationsprodukt weniger löslich ist als die es begleitende Schmiere. Auf diese Weise konnte ich einen gelben Körper in prismatischen Nadeln erhalten, der, aus Alkohol mehrmals umkristallisiert, den Schmelzpunkt 128° hatte. In konzentrierter Schwefelsäure löste er sich mit orangeroter Farbe und fällt beim Verdünnen mit Wasser unverändert aus. Er ist sehr leicht löslich in Benzol, Toluol, Chloroform, Alkohol und Aceton, weniger leicht löslich in Eisessig und Äther.

Die Konstitutionsformel des erhaltenen Produktes war wahrscheinlich durch die eines Toluylfluorenons gegeben. Um eine Bestätigung solcher Annahme zu finden, wurde die Synthese dieses Körpers durch Kondensation des Chlorids der Fluorenoncarbonsäure mit Toluol und Aluminiumchlorid versucht. Diese Versuche waren von Erfolg begleitet. Sie gaben von vornherein bessere Ausbeuten, die nach häufigen Modifikationen des Verfahrens bis zu 80% des angewandten Chlorids gesteigert werden konnten, was aber immer noch nur einem Drittel der theoretischen entspricht.

Die Darstellung des Chlorids der Fluorenoncarbonsäure wurde mittels des von H. Meyer[1] angegebenen Thionylchloridverfahrens ausgeführt, das Goetz schon zu demselben Zwecke mit bestem Erfolge verwendet hatte. Ein Umkristallisieren des so erhaltenen Säurechlorids ist unnötig, da die geringen Spuren des dem Säurechlorid noch anhaftenden Thionylchlorids den Verlauf der Reaktion in keiner Richtung zu beeinflussen scheinen.

Einwirkung des Aluminiumchlorids auf Fluorenoncarbonsäurechlorid und Toluol.

Zu einer Lösung von 50 *g* Fluorenoncarbonsäurechlorid in 1·5 *l* Toluol wurden unter gelindem Erwärmen 75 *g* pulverisierten wasserfreien Aluminiumchlorids langsam hinzugefügt. Die im Anfange gelbe Lösung wird allmählich dunkelrot, endlich schwarzgrün. Während des Zusatzes von Al_2Cl_6 ist die Temperatur unter dem Siedepunkt des Toluols zu halten. Die

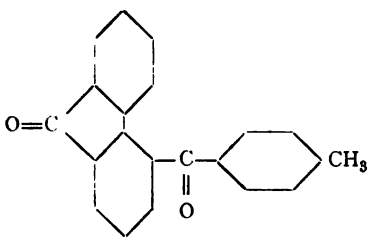
[1] Monatshefte für Chemie, Bd. 22, 109 (1901).

erkaltete Lösung wurde unter Eiskühlung mittels kleiner Eisstückchen und Salzsäure zersetzt. Die sich abscheidenden festen Massen wurden abfiltriert und die wässerige von der Toluolschichte im Scheidetrichter getrennt.

Das Toluol enthält nach gelungener Kondensation nur geringe Mengen sauren Produktes gelöst, welche durch Schütteln mit Sodalösung entfernt wurden. Die entsäuerte Toluollösung wurde dann mit Wasser geschüttelt, bis das Waschwasser nicht mehr alkalisch reagierte und dann mit Wasserdampf abdestilliert. Es bleibt ein dunkelrotes Öl zurück, das beim Erkalten sofort fest wird. Mit Äther digeriert, scheiden sich alsbald gelbe Nädelchen ab, während die rote Schmiere in Lösung geht. Aus Alkohol umkristallisiert, zeigen sie den Schmelzpunkt 128°.

Da dieser Schmelzpunkt mit demjenigen des durch Kondensation des Diphensäureanhydrids mit Toluol erhaltenen Körpers übereinstimmt, war die Identität der beiden Produkte gegeben.

Einerseits die Tatsache, daß bei der Kondensation des Diphensäureanhydrids mit Toluol als Hauptprodukt Fluorenoncarbonsäure nachgewiesen wurde, andrerseits die Synthese des Produktes aus Fluorenoncarbonsäurechlorid und Toluol lassen die Strukturformel des Kondensationsproduktes als die eines Toluylfluorenons schreiben: [1]



Auch die Analyse des Körpers steht mit dieser Formel in Einklang.

[1] Die Parastellung der Methylgruppe entspricht der allgemeinen Erfahrung.

I. 0·1320 *g* Substanz gaben 0·4097 *g* Kohlensäure und 0·0690 *g* Wasser.
II. 0·1264 *g* Substanz gaben 0·5025 *g* Kohlensäure und 0·0692 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{21}H_{14}O_2$
	I.	II.	
C.....	84·64	84·40	84·56
H.....	5·00	4·67	4·6

Einwirkung von Phenylhydrazin auf Toluyl-(4)-Fluorenon.

Zu 3 *g* Kondensationsprodukt, das in wenig Alkohol gelöst war, wurden 6 *g* salzsaures Phenylhydrazin in einer wässerigen Lösung von 8 *g* Natriumacetat zugefügt. Nach zweistündigem Kochen mit aufgesetztem Rückflußkühler wurde die noch heiße dunkelrote Lösung unter kräftigem Rühren mit einem Glasstab in viel Wasser gegossen, wobei sich ein eidottergelber Körper in Flocken abscheidet. Es wurde abfiltriert und mit essigsäurehältigem Wasser gewaschen. Der Schmelzpunkt war unscharf; die Substanz zersetzt sich bei 82°.

Der so erhaltene Körper, der in allen organischen Lösungsmitteln sehr leicht löslich ist, konnte nicht kristallinisch erhalten werden.

Ein Teil der Substanz wurde über Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und der Stickstoffbestimmung unterworfen. Die gefundene Zahl ergibt, trotzdem die angewendete Menge des salzsauren Phenylhydrazins eigentlich ein Dihydrazon erwarten ließ, daß ein Monohydrazon entstanden war:

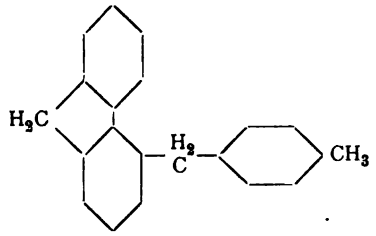
0·2280 *g* Substanz gaben bei 20° Temperatur und 733 *mm* Barometerstand 15 cm^3 feuchten Stickstoff.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{27}H_{20}ON_2$
N	7·25	7·21

Der zurückbleibende Teil des Monohydrazons wurde nochmals mit überschüssigem Phenylhydrazin behandelt, ohne daß die Bildung eines Dihydrazons erreicht werden konnte. Ebenso verlief die Einwirkung von Benzylphenylhydrazin erfolglos. Auch die Oximierung des Diketons, welche in saurer und alkalischer Lösung versucht wurde, mißlang.

(4)-Tolylfluoren.



Ein 1 *m* langes Glasrohr wurde folgendermaßen beschickt: 10 *cm* Zinkstaub, dann 5 *g* Toluylfluorenon mit der zehnfachen Menge Zinkstaub äußerst sorgfältig vermischt, hierauf eine ungefähr 30 *cm* lange Schichte mit Zinkstaub überzogener Bimssteinstücke. Eine wesentliche Bedingung für das Gelingen der Destillation besteht im Einhalten niedriger Temperatur, die über schwache Rotglut nicht steigen darf. Auch wird der Wasserstoffstrom derart reguliert, daß nicht mehr als zwei Blasen in der Sekunde aufsteigen.

Beim Befolgen dieser Anordnung ist das Destillat ein hellgelbes Öl, welches nach dem Erkalten kristallinisch erstarrt. Wird jedoch stark erhitzt, so destilliert ein rotes Öl über, das selbst in einer Kältemischung von Kohlensäure und Aceton nicht zum Kristallisieren gebracht werden konnte. Das Destillat wurde in Aceton gelöst und die Lösung mit Tierkohle entfärbt, dann aus Methylalkohol umkristallisiert. Es scheiden sich weiße Nadeln ab vom Schmelzpunkt 72°. Aus der Analyse wie aus der Molekulargewichtsbestimmung nach der Siedemethode von Beckmann geht hervor, daß dem Körper die Strukturformel eines Tolylfluorens zukommt.

0·1682 *g* Substanz gaben 0·5747 *g* Kohlensäure und 0·1052 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{21}H_{18}$
C	93·2	93·3
H	6·95	6·7

Die Molekulargewichtsbestimmung nach der Beckmann'schen Siedemethode in Chloroformlösung.

Zahl	Gewicht des Lösungsmittels	Gewicht der Substanz	Konzentration der Lösung	Siedepunktserhöhung	Gefundenes Molekulargewicht	Berechnet für $C_{21}H_{18}$
I		0·1456	0·0060	0·075	296	
II		0·1111	0·0107	0·139	281	
III	24·01	0·1506	0·0169	0·226	275	270
IV		0·1010	0·0211	0·286	271	
V		0·2277	0·0306	0·426	263	

Die Oxydation der Methylgruppe des Toluyl-(4)-Fluorenons konnte ich trotz mehrerer, nach verschiedenen Methoden angestellter Versuche nicht erzielen.

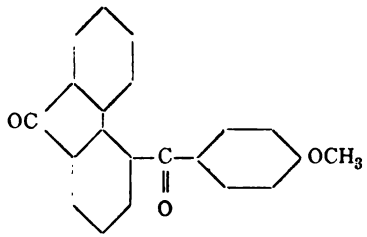
Kondensation des Chlorids der Fluorenoncarbonsäure mit Anisol.

In eine Lösung von 10 *g* Säurechlorid und 12 *g* Anisol in zirka 200 cm^3 Ligroin wurden 20 *g* Aluminiumchlorid nach und nach eingetragen. Nach nahezu zweistündigem Erhitzen am Wasserbade, wobei die zuerst gelbe Lösung allmählich dunkelrot wird, um sich endlich wieder etwas heller zu färben, wurde erkalten und über Nacht stehen gelassen. Schon gegen Ende des Erhitzens hatten sich am Boden des Kolbens rote Schmieren abgesetzt. Über Nacht war das Ligroin ganz entfärbt und der Boden des Kolbens mit einem roten Harze bedeckt. Nach dem Abgießen des Ligroins wurde der Rückstand mit Wasser und Salzsäure behandelt. Dann wurde in Äther aufgenommen und die ätherische Lösung zur Absonderung

unveränderten sauren Produktes mit Sodalösung geschüttelt. Die lange Dauer dieser Operation ließ eine ziemlich geringe Ausbeute an Kondensationsprodukt vermuten.

Nach Abscheidung des sauren Produktes und Entfernung überschüssigen Carbonates wurde der Äther abdestilliert; es blieb eine Schmiere zurück, aus der sich mit Methylalkohol weiße Kristalle isolieren ließen. Schmelzpunkt 95°.

Zufolge ihrer Bildung aus Fluorenoncarbonsäurechlorid und Anisol kommt der Substanz die Strukturformel zu:



Auch die Methoxylbestimmung spricht für eine derartige Zusammensetzung dieses Körpers.

0·2565 *g* Substanz gaben 0·1715 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{21}O_3H_{14}$
OCH_3.....	8·82	9·87

Die vorliegende Untersuchung fortzusetzen, wurde ich durch private Gründe verhindert und mußte mich daher begnügen, die vorstehend mitgeteilten Resultate in dieser unvollständigen Form zur Veröffentlichung zu bringen.

Zum Schlusse erfülle ich die angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Goldschmiedt für die Anregung zu dieser Arbeit sowie für die Unterstützung bei der Ausführung derselben meinen ergebensten Dank auszusprechen.

Untersuchungen über die Holzsubstanz vom chemisch-physiologischen Standpunkte

von

Dr. **Viktor Grafe.**

Arbeiten des pflanzenphysiologischen Institutes der k. k. Wiener Universität.

(Vorgelegt in der Sitzung am 23. Juni 1904.)

In den allerersten Jugendstadien besteht bekanntlich die Wand der Holzzellen unserer Holzgewächse aus fast reiner Zellulose. »Verholzt« nennt man diese Zellen aber erst dann, wenn, wie dies im Laufe der Entwicklung sehr bald geschieht, gewisse Substanzen in die Zellulose der Zellwand eingelagert erscheinen, welche deren chemische und physikalische Eigenschaften bedeutend verändern. Diese ganz charakteristischen Änderungen haben schon frühzeitig das Interesse naturwissenschaftlicher Forschung auf diese Substanzen gelenkt, ohne daß eigentlich bis heute sichere Anhaltspunkte für ihre Identifizierung gewonnen werden konnten. Da durch die im folgenden zu beschreibenden Untersuchungen die Frage ihrer Lösung nahe gebracht erscheint, ist es vielleicht nicht ohne Interesse, einen kurzen historischen Abriß über die bisherigen diesbezüglichen Bemühungen zu geben.

Als einer der ersten, welcher die Zellulose als Grundsubstanz der Zellmembran erkannte, muß Payen[1] genannt werden; von diesem Forscher wurden die chemischen Individuen, welche die Verholzung bewirken, »inkrustierende Sub-

[1] Annales des sciences naturelles, T. II, Bot. 1839, 1840, T. XIV, 1841, T. XVI; Mémoires sur les développements des végétaux 1844.

stanzen« genannt, ein Ausdruck, der auch heute noch gebraucht wird und in sich die Anschauung schließt, daß diese Substanzen — oder vielmehr Substanz, denn Payen spricht stets nur von »matière ligneuse« — dem Zellulosekörper mechanisch infiltriert seien. Er fand diese Substanz reicher an Kohlenstoff und Wasserstoff als Zellulose, für die er die Formel $C_{12}H_{20}O_{10}$ aufstellt. Ihre Gegner fand diese Theorie in Schleiden, welcher behauptete, die Verholzung beruhe lediglich auf einer Verschiedenheit der membranbildenden Substanzen und in Frémy, der ebenfalls die Lehre von der Zellulose als Grundsubstanz und der inkrustierenden Substanzen als verholzenden Agenzien ablehnte.

Erst Kabsch[1] nahm wieder den Payen'schen Standpunkt auf, ging aber einen Schritt weiter, indem er die Verholzung nicht als mechanische Inkrustation, sondern als chemische Veränderung der Zellulose erklärte. Auf dieser Anschauung fußend, entdeckte F. Schulze, von dem auch eine einheitliche Bezeichnung für die inkrustierenden Substanzen — »Lignin« — stammt, eine Methode, dieses Lignin quantitativ zu bestimmen.[2] Die verholzten Membranen werden längere Zeit in der Kälte mit Salpetersäure + chlorsaurem Kali behandelt, durch welche Mazeration das Lignin vollständig aus der Membran herausgelöst wird, so daß reine Zellulose zurückbleibt; aus der Differenz der ursprünglichen Holzquantität und der so gewonnenen Zellulose wird die inkrustierende Substanz bestimmt. Sachsse[3] findet es wahrscheinlich, daß je nach den Umständen, unter welchen die Umwandlung der Zellulose erfolgt, eine sehr große Anzahl verschiedener Substanzen aus dieser hervorgehe, die sämtlich in der Membran verbleiben. Er vertritt auch wieder den Payen'schen Standpunkt der molekular-mechanischen Infiltration der Zellulose durch das aus ihr hervorgegangene Lignin und begründet ihn durch den Umstand, daß zur Spaltung einer Zellulose-Ligninverbindung wohl schon viel weniger energische Mittel ausreichen müßten als Behandlung mit

---

[1] Pringsheim's Jahrb. der wissensch. Botanik III.

[2] Chem. Centr. Bl. 1857, 321.

[3] Sachsse, Chemie und Physiologie der Farbstoffe etc. 146.

Schulze'scher Mischung, während eine hartnäckige molekulare Inkrustation sehr wohl die Notwendigkeit so durchgreifender Medien erkläre. J. Sachs[1] stellt sich vor, das Lignin bleibe an jener Stelle der Zellwand, wo es sich durch teilweise Umwandlung der Zellulosemoleküle bilde. Die Anschauung, daß die Verholzung in einer chemischen Verbindung der Zellulose mit ihren Umwandlungsprodukten bestehe, haben zuerst Cross und Bevan in ihrer Monographie »The chemistry of Cellulose« mit Nachdruck vertreten.

Bis zum Jahre 1866 gab es keine spezifische Reaktion für das Lignin. Während bekanntlich reine Zellulose in Kupferoxydammoniak löslich ist, durch Jod und Schwefelsäure blau, durch Chlorzinkjodlösung violett gefärbt wird, bleiben alle diese Reaktionen bei der verholzten Membran aus. An diesem Ausbleiben der charakteristischen Zellulosereaktionen wurde, abgesehen von den anatomischen Merkmalen, die verholzte Zelle bis 1866 erkannt. Ein völliger Umschwung dieser unsicheren Verhältnisse trat ein, als Wiesner[2] im schwefelsauren Anilin ein untrügliches Reagens auf Verholzung fand. Wohl hatte gelegentlich Runge mitgeteilt, daß durch gewisse Anilinsalze das Holz eines Fichtenspanes gelb gefärbt werde. Doch erst Wiesner erkannte mit genialem Blick, daß diese Reaktion — Goldgelbfärbung der verholzten Membranen mit schwefelsaurem Anilin — der Holzsubstanz selbst eigentümlich sei, von reiner Zellulose aber nicht geliefert werde und wurde so der Schöpfer der ersten Holzreaktion, welche zunächst als erstes untrügliches Kriterium für die Verholzung einer Membran für die botanische Methodik hervorragendste Bedeutung gewann. Sie war es aber auch, welche bald eine für Botanik und Chemie gleich wichtige Frage ins Rollen brachte, die Frage nach der chemischen Beschaffenheit der Holzsubstanz. Dieses Problem gewann an Interesse, als Wiesner bald darauf eine weitere, in ihrer Schärfe noch prägnantere Reaktion auf Verholzung entdeckte. Im Jahre 1877 fand

[1] Experimentalphysiologie.

[2] Karsten's bot. Untersuchungen, Bd. I, S. 120, 1866.

v. Höhnel,[1] daß sich verholzte Zellen mit Kirschholzextrakt intensiv rot bis rotviolett färben; er nannte das Agens des Extraktes, welches diese charakteristische Färbung bedingte, »Xylophilin«, ohne es chemisch identifizieren zu können. Wieder war es Wiesner, dem diese Identifizierung in überraschend kurzer Zeit gelang, denn schon 1878 vermochte er zu zeigen,[2] daß die wirksame Substanz des Xylophilin Phloroglucin oder ein Gemenge desselben mit Brenzkatechin sei, welches auf Zusatz konzentrierter Salzsäure die obgenannte intensive Färbung der verholzten Membranen hervorruft. Ähnlich wirken Brenzkatechin und Resorcin für sich in Verbindung mit Salzsäure. Diese wertvolle Entdeckung, welche ein sicheres und dabei bequemes Erkennen der Verholzung verbürgte, fand denn auch sehr bald allgemeine Anerkennung in der wissenschaftlichen Praxis und gehört heute zu den allergewöhnlichsten Operationen des Botanikers. In der Folge wurde von verschiedenen Forschern eine ganze Reihe von Holzstoffreagenzien gefunden, die auf die verholzte Membran im Vereine mit einer Mineralsäure ähnliche Wirkung ausüben wie das Phloroglucin, im übrigen auch fast stets mehr oder minder nahe Verwandte des letzteren vorstellen. So führt Lippmann[3] die rotviolette Reaktion des Orcin, Ihl[4] die blaugrüne des Thymol und Pyrogallol an, welche letztere übrigens auch schon Wiesner nennt. Gelbgrüne bis reingrüne Reaktion geben Kresol, α-Naphthol, Anisol, Guajakol, kirschrote Pyrrol, Indol,[5] Skatol und Karbazol.[6] Die Möglichkeit, mit dem Phloroglucinreagens Verholzung bequem und untrüglich zu konstatieren, brachte schließlich den Gebrauch mit sich, den positiven Ausfall der Phloroglucinreaktion einfach mit »Verholzung« auch im physikalischen Sinn des Wortes gleichzusetzen und nicht

---

[1] Sitz. Ber. der Akad. der Wissensch., Wien, Bd. LXXVI.

[2] Sitz. Ber. der Akad. der Wissensch., Wien, Bd. LXXVII.

[3] Cit. bei Wiesner.

[4] Chem. Zeitung, 1885, p. 266.

[5] Ann. der Chemie und Pharmazie. Baeyer, Bd. 140; Niggl, Mikrochem. Unters. der Universität München, Regensburg, 1881.

[6] Mattirolo, Zeitschr. für wiss. Mikroskopie, Bd. 2, p. 354, 1885.

zu beachten, daß ja die rotviolette Färbung mit Phloroglucinsalzsäure offenbar das Produkt einer Kondensation des Phloroglucin mit einem oder mehreren Körpern der Holzsubstanz ist, welche unter Vermittlung der Salzsäure mit diesem Reagens sich in der bezeichneten Weise zu vereinigen vermögen.

Das stets im Auge zu behalten, ist darum von Wichtigkeit, weil ja im Lebensprozeß der Pflanze eventuell auch an anderer Stelle dieselben oder ähnliche Substanzen gebildet werden können wie in der Holzsubstanz, so daß auch hier die Phloroglucinreaktion positiv ausfallen müßte, ohne daß gleichzeitig auch die physikalischen Bedingungen für Verholzung gegeben wären. Die Frage nach chemischer Sicherstellung der Substanz, welche die Ligninreaktionen hervorruft, ist mehrfach gestellt worden.

Schon im Jahre 1874 hatten Tiemann und Haarmann[1] festgestellt, daß die längstbekannte Reaktion auf Phenol mittels eines mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspanes von geringen Mengen Koniferin herstamme und zeigten auch, daß Koniferin mit Phenol und Salzsäure, zumal im direkten Sonnenlichte eine intensive Blaufärbung gibt. Ihre Untersuchungen wurden von Tangl[2] bestätigt, worauf v. Höhnel[3] auf Grund ausgedehnter Versuche das Vorkommen des Koniferin als ständigen Begleiters der Holzsubstanz sehr wahrscheinlich machte. Doch auch hier war es wiederum Wiesner, welcher der Forschung den richtigen Weg gewiesen hat. Unter seiner Leitung führte M. Singer[4] die erste Arbeit durch, welche sich mit der Eruierung der chemischen Zusammensetzung der Holzsubstanz befaßte. Fußend auf der primitiven Tatsache, daß ein Holzbrettchen beim Erhitzen einen intensiven Vanillingeruch erkennen läßt, versuchte Singer die Ligninsubstanz, in der Annahme von deren Identität mit Vanillin, durch monatelanges Kochen mit Wasser aus dem Holze zu gewinnen. Wiewohl es

---

[1] Ber. der Deutschen chem. Gesellsch., Berlin, 1874, p. 608 ff.

[2] Flora, 1874, p. 239.

[3] Sitz. Ber. der kaiserl. Akad. der Wissensch. 76/I., p. 663, 1877.

[4] Beiträge zur näheren Kenntnis der Holzsubstanz und der verholzten Gewebe. Sitz. Ber. der kaiserl. Akad. der Wissensch., Wien, Bd. 86/I., p. 345, 1882.

ihm auf diesem Wege nicht gelang, die fragliche Substanz zu isolieren, durfte doch die große Wahrscheinlichkeit der aufgestellten Vermutung ausgesprochen werden auf Grund der Ergebnisse: daß der Extrakt deutlich nach Vanillin roch, mit Phloroglucinsalzsäure die Holzreaktion gab und daß reines Vanillin mit demselben Reagens behandelt, ganz ähnliche Färbungen liefert. Neben Vanillin wurde auch in Bestätigung der Versuche v. Höhnel's das Koniferin als Bestandteil der Holzsubstanz angegeben und gleichzeitig auf die Arbeiten von Tommaso und D. Tommasi verwiesen,[1] wonach die Blaufärbung mit Phenol-Salzsäure durch Zusatz von Kaliumchlorat wesentlich beschleunigt wird. Ferner eine Gummiart und ein mit Salzsäure sich gelbfärbender Körper. Hoffmeister[2] behandelte Holz mit konzentrierter Salzsäure und 5 bis 20%iger Natronlauge abwechselnd. Der Extrakt wies intensiven Vanillingeruch auf und zeigt auch deutlich die Phloroglucinreaktion, doch konnte auch hier die chromogene Substanz nicht isoliert werden. Lindsey und Tollens[3] fanden, daß der Alkoholauszug der Sulfitablauge, wie sie die Zellulosefabriken, welche nach dem Mitscherlich'schen Calciumbisulfitverfahren arbeiten, abfließen lassen, nach der Hydrolyse mit Schwefelsäure stark nach Vanillin roch und die entsprechende rote Färbung mit Phloroglucin-Salzsäure gab. Auch Cross und Bevan sprechen von Vanillinvorkommen in der Sulfitablauge.

Scheibler[4] und Lippmann[5] konstatierten das Vorkommen des Vanillin in der Zuckerrübe, Reinke[6] ebenso in der Kartoffel. Nach der Angabe eines Anonymus[7] läßt sich aus den Natronablaugen, wie sie bei der älteren Zellstoffabrikation nach Hoppe-Seyler abfallen, nach dem Ansäuern Vanillin gewinnen. Doch fehlen nähere Angaben. Eine Bemerkung über

---

[1] Chem. Ber. 1881, p. 1834.

[2] Landwirtschaftl. Jahrbücher, Bd. 17, p. 260.

[3] Ann. d. Chemie, Bd. 267, S. 341 etc., 1891.

[4] Ber. der Deutschen chem. Ges. 1880, p. 333.

[5] Ber. der Deutschen chem. Ges., Bd. 13, p. 662, Bd. 27, p. 3409, Bd. 18, p. 3335.

[6] Zeitschr. für physiol. Chemie, Bd. VI., Heft 3, p. 274.

[7] Dingler's polyt. Journ. 216, p. 372.

die Gewinnung des Vanillin, dessen Geruch noch im ausgewaschenen Zellstoff kenntlich ist, aus dem Holze, findet sich auch in der letzten Auflage (1902, p. 233, II. Bd.) der chemischen Technologie von Fischer. Tiemann[1] äußert sich in seinen Arbeiten über Holzteerkreosot dahin, daß die im Kreosot aufgefundenen Verbindungen wie Guajakol, Kreosol, Methylkreosol etc. jedenfalls präformiert im Holz vorhanden seien. Auch Marassé's[2], Erdmann's[3], Bente's[4] Untersuchungen liefern Belege für die gleiche Ansicht. Koniferin ist nach diesen vielleicht ein einfaches Umbildungsprodukt der ursprünglichen Verbindung der Holzsubstanz. Durch partielle Oxydation von Kreosol können Vanillin, Vanillinsäure oder Isomere derselben entstehen, aus dem viel leichter oxydierbaren Methylkreosol unter den gleichen Bedingungen Methylvanillin.

So wie früher mit Hilfe der von Wiesner entdeckten Ligninreagenzien die weite Verbreitung der Holzsubstanz in den vegetabilischen Geweben von Burgerstein[5] und Niggl[6] nachgewiesen werden konnte, so wurde jetzt auf Grund der genannten Arbeiten das allgemeine Vorkommen des Vanillin in der verholzten Membran ausgesprochen. Gegen die Ansicht, daß Vanillin die chromogene Substanz bei der Phloroglucin-Salzsäureprobe im Holz darstelle, erhoben sich jedoch bald verschiedene Stimmen. Nickel[7] und Seliwanow[8] leugneten die Möglichkeit der Singer'schen Behauptung, da die Färbung, welche Vanillin-Phloroglucin einerseits, Holz-Phloroglucin andrerseits, beide unter Assistenz der Salzsäure, zeigen, ziemlich erhebliche Differenzen in der Farbnuancierung aufweise. Das zweite Moment, welches das Bedenken der genannten Forscher erregte, war die Empfindlichkeitsdifferenz, welche

---

[1] Ber. der Deutschen chem. Ges. VIII., p. 1136.

[2] Ann. Chem. Pharm. CLII, p. 86.

[3] Ann. Chem. Pharm. Suppl. V, p. 223.

[4] Ber. der Deutschen chem. Ges. VIII, p. 478.

[5] Sitz. Ber. der kaiserl. Akademie der Wiss., Wien, Bd LXX, 1874.

[6] Mikrochem. Unters. der Universität München, 1881.

[7] Chem. Zeit. 1887, p. 1520. Farbenreakt. der Kohlenstoffverb., 1890, p. 32 etc.

[8] Referat Bot. Zentralbl. *45*, p. 279.

zwischen der Phloroglucinreaktion mit Vanillin und mit Holz herrscht, welche letztere als die schärfere erscheint, wiewohl ja bekanntlich auch ein mit Vanillin-Phloroglucin getränktes Papier — das sogenannte Wiesnerpapier — als empfindliches Reagens auf Salzsäure in der medizinischen Technik Verwendung findet.[1] Da ich über beide Punkte später noch zu sprechen haben werde, will ich sie für den Augenblick unerörtert lassen. Von Ihl[2] wurde die Hypothese aufgestellt, daß Zimtaldehyd, ferner Eugenol- und Safrolspuren die Ursachen der Rotfärbung mit Phloroglucin in der Holzsubstanz bilden, jedoch nicht weiter begründet. Einen einigermaßen sichereren Anhaltspunkt für den chemischen Charakter der Holzsubstanz ergaben die Versuche Nickel's und Seliwanow's, welche zeigten, daß Holz eine der bekanntesten Aldehydreaktionen, die Schiff'sche Probe mit fuchsinschwefliger Säure, aufweist, daß ferner Durchtränkung des Holzes mit Natriumbisulfit oder Hydroxylamin die Ligninreaktion verhindert. Es wäre das ein Fingerzeig, daß die chromogene Substanz im Holz ein Aldehyd sei und daß die Reaktion nicht mehr zu stande kommen könne, wenn die Aldehydgruppe in ihrem Wesen verändert würde. Eingehend beschäftigte sich mit der Frage der Ligninsubstanz F. Czapek.[3] Dieser Forscher gab einen neuen Weg zur Darstellung der fraglichen Substanz an, nämlich Behandlung des Holzes mit Zinnchlorür in der Hitze und es gelang ihm allerdings, eine geringe Substanzmenge zu gewinnen, mit welcher eine Reihe qualitativer Reaktionen vorgenommen wurde, ohne daß jedoch der Körper in hinreichend reiner Qualität dargestellt werden konnte, um elementar-analytisch definiert werden zu können. Infolgedessen war es nicht sichergestellt, ob es sich bei der fraglichen Substanz nicht um ein Gemenge von ver-

---

[1] Lindt, Zeitschr. für wissensch. Mikroskopie, Bd. II, p. 495.

[2] Chem. Zeit. Bd. 13, p. 432, 560 (1889), Bd. 16, 1891, p. 201.

[3] Zur Chemie der Holzsubst. Sitz. Ber. des Deutschen naturw.-medizin. Vereines für Böhmen »Lotos« 1898, Nr. 7; Über die sog. Ligninreaktionen des Holzes, Zeitschr. für physiol. Chemie, XXVII, Heft 1, 2; Sur quelques subst. aromat. contenues dans les membranes cellul. etc. Compte-rendu, p. 14 bis 18, 1900.

schiedenen chemischen Individuen handelte und die ausgeführten Reaktionen haben daher vom Standpunkt des Chemikers nur problematischen Wert. Nichtsdestoweniger erhielt der »Körper« den Phantasienamen »Hadromal« und nahm seinen Weg durch die neuere botanische Literatur, ohne daß über seine chemischen Konstanten etwas ausgesagt werden konnte. Czapek selbst bezeichnet sein »Hadromal« als 1, —3, —4-Substitutionsprodukt des Benzol auf Grund der erhaltenen Reaktionen, so daß also die Substituenten dieselbe Stellung hätten, wie im Vanillin, er findet den Schmelzpunkt 75 bis 80° (der des reinen Vanillin ist 80 bis 81°). Der Körper zeigt aromatischen Geruch, der »einerseits an Vanille, andrerseits an den Tintengeruch vieler Gerbstoffe erinnert«, er ist ein aromatischer Aldehyd, wie das Vanillin. Einige der angeführten Reaktionen, welche die eklatante Verschiedenheit des »Hadromal« vom Vanillin zeigen sollen, sind — wie ich später Gelegenheit haben werde zu zeigen — auf Rechnung beigemengter Substanzen zu setzen. Czapek erwähnt auch, daß die ihm zur Verfügung stehenden Laboratoriumsmittel es ihm nicht gestattet haben, größere Mengen Holz für seine Versuche zu verarbeiten. Es unterliegt in der Tat ganz außerordentlichen Schwierigkeiten, diese Versuche durchzuführen, denn abgesehen davon, daß die resultierenden Substanzen zum Teil unbeständig und schwer zu behandeln sind, ist es vor allem notwendig, große Mengen Material zu ihrer Gewinnung zu verarbeiten, was nur durch angestrengteste Tätigkeit und sehr beträchtlichen Kostenaufwand möglich wird. Für die folgenden Versuche verarbeitete ich, um nur eine Ziffer herauszuheben, etwas über 50 *kg* Holzmehl. Es möge noch betont werden, daß die Wiesner'sche Schule trotz der gegenteiligen Anschauungen stets daran festgehalten hat, daß im Vanillin das farbgebende Agens der Holzsubstanz zu suchen sei.

Die Ausführung einer derartigen Arbeit wurde überhaupt nur dadurch ermöglicht, daß die chemische Abteilung des pflanzenphysiologischen Institutes eine sehr vollkommene zeitgemäße Ausgestaltung erfahren hat.

Ich erlaube mir an dieser Stelle meinem verehrten Lehrer, Herrn Hofrat Prof. Dr. Julius Wiesner, auf dessen Anregung hin die folgende Arbeit unternommen wurde, für das stete Interesse und die tatkräftige Förderung, die er meinen Untersuchungen jederzeit zuteil werden ließ, meinen tiefstgefühlten Dank auszusprechen.

Einleitung.

Die Arbeiten meiner Vorgänger und namentlich jene Czapek's hatten mich vor allem zweierlei gelehrt:

1. daß es sich beim »Lignin« jedenfalls um ein Konglomerat von Einzelindividuen handle, denn die zahlreichen, einander in mehr als einem Fall widersprechenden Reaktionen einem einzigen Körper zuzuschreiben, war mir nicht recht plausibel;

2. daß zur Reindarstellung der fraglichen Substanzen ein andrer Weg eingeschlagen werden mußte, als es die bisherigen Autoren getan hatten. Seliwanow kocht das Holz mit Calciumbisulfit und erhält einen »gummiartigen Klebstoff«, der die Phloroglucinreaktion gibt, Ihl stellt sein »Lignin« durch Kochen des Holzes mit Alkalien oder Säuren unter Druck her und beschreibt es als gelbbraune, spröde harzartige Substanz, die in Alkalien löslich ist und die Holzreaktionen gibt. Auf diese Weise gelangen vor allem Harze aus dem Holze in das Ausgangsmaterial, haften diesem zäh an und machen eine Reindarstellung unmöglich. Diesen letzteren Fehler vermeidet Czapek, indem er das Holz vorher mit Alkohol zur Entfernung der Harze gut auskocht, aber sein Weg kann nichtsdestoweniger nicht zum Ziele führen. Denn durch das Kochen des Holzes mit verdünnten Säuren und Alkalien werden aus dem Holz nicht nur Pentosen und Pentosane abgespalten, sondern es wird durch den Kochprozeß auch freies Furfurol erhalten. Es kann mit voller Schärfe z. B. in der Sulfitablauge[1] dadurch nachgewiesen werden, daß man eine Quantität Sulfitlauge ausäthert, die

[1] Über Sulfitzelluloseablauge, Seidel und Hanak, Mitteilungen des Technolog. Gewerbemuseums 1898, IV. Mitteilung, p. 2.

ätherische Lösung mit einem Tropfen Anilin versetzt und nach Abdunsten des Äthers Salzsäure zusetzt; es erscheint sofort die nicht zu verwechselnde tiefrote, aber unbeständige Färbung, die nach Schiff[1] eine Kombination von Furfurol und Anilin darstellt. Es sei hier gleich im Gegensatz zu Czapek[2] konstatiert, daß Sulfitflüssigkeit sehr wohl die Phloroglucinreaktion gibt, wie dies auch Seidel und Hanak erklären,[3] nur wird eben der kirschrote Ton der Probe sehr bald durch den Überschuß an Furfurol, welch letzteres bekanntlich mit Salzsäure eine braune Färbung liefert, in einen mißfarbig bräunlichen verwandelt. Es ist von Bedeutung, drauf aufmerksam zu machen, daß durch Kochen mit Sulfitflüssigkeit nicht etwa die chromogene Substanz zerstört, sondern ihr nur etwas hinzugefügt wird, was ihre Reaktionen modifiziert. Denn Czapek begründet seine Behauptung, daß Lignin und Vanillin von einander verschieden seien, vor allem damit, daß Vanillin das Kochen mit Sulfitflüssigkeit und Zinnchlorür, selbst bei drei Atmosphären Druck durch mehrere Stunden vertrage, während die von ihm gesuchte Substanz dadurch augenblicklich zerstört werde, d. h. angeblich die Phloroglucinreaktion nicht mehr gäbe.

Wie ich vorhin gezeigt habe, liefert noch Sulfitlauge der Zellulosefabriken, die ja einen Druck von sechs Atmosphären und vielstündigen Kochprozeß durchgemacht hat, die Reaktion, allerdings stark modifiziert durch abgespaltenes Furfurol. Darauf beruht der Irrtum des genannten Autors. Nach meinen Erfahrungen gibt auch Holz, wenn es durch Kochen mit Zinnchlorür, Salzsäure etc. dunkelbraun geworden ist, noch die Reaktion, wenn auch nicht sofort und in unreiner Nuance. Ja, selbst in der Kälte wird durch konzentrierte Säuren eine Spur Furfurol abgespalten. Läßt man Salzsäure vom spezifischen Gewichte 1·19 längere Zeit auf eine größere Menge feingemahlenen Holzes einwirken, saugt dasselbe dann ab, schüttelt dann mit Äther aus und läßt nach Zusatz von einem

---

[1] Annalen der Chemie, *201,* 355.

[2] Zur Chemie der Holzsubstanz, p. 5.

[3] l. c.

Tropfen Anilin den Äther verdampfen, so kann man durch die oberwähnte rote Färbung auch hier Furfurol nachweisen. Nun ist der Weg, welchen Czapek zur Reindarstellung der Lignin-substanz als zweckmäßigsten einschlug, nämlich mehrstündiges Kochen des mit Wasser präparierten Holzbreies mit festem Zinn-chlorür unter fortwährendem Digerieren, nichts anderes als ein Kochen des Holzes mit verdünnter Salzsäure, denn bekanntlich enthält das technische Zinnchlorür ziemlich beträchtliche Mengen freier Salzsäure, wovon man sich übrigens leicht durch die saure Reaktion mit Lackmuspapier oder Behandeln mit Sodalösung überzeugen kann, wobei Aufbrausen erfolgt. Auf diese Weise erhielt der genannte Forscher natürlich Ver-unreinigungen seines Präparates durch Furfurolverbindungen, deren störende Wirkung er selbst beschreibt.[1] Da das Furfurol bekanntlich ein äußerst labiler Aldehyd ist, der an der Luft sehr schnell verharzt, ist es ganz unmöglich, ihn in seinen harzigen Verbindungen von einem Präparate zu trennen, besonders wenn dieses, wie in unserem Fall, ebenfalls ein Aldehyd ist, so daß auch eine Reinigung mit Natriumbisulfit nicht von ihm befreien kann. Das war bei Czapek's Versuchen denn auch wirklich der Fall.

Von den bei »Hadromal« erhaltenen Reaktionen lassen sich beinahe zwei Reihen bilden, die nicht zueinander stimmen. Starkes Reduktionsvermögen gegen ammoniakalische Silber-lösung und Gelbfärbung mit Alkalien einerseits, ausge-sprochener Vanillincharakter andrerseits (»Hadromal« wird als 1-, 3-, 4-Substitutionsprodukt des Benzol mit einer Aldehyd-, einer Phenolhydroxylgruppe, dem Schmelzpunkt 75 bis 80° und vanillinähnlichem Geruch bezeichnet). Ich hatte also a priori die Identitätsmöglichkeit des Lignin mit Vanillin (viel-leicht als Komponenten einer Mischung) nicht auszuschließen. Hoppe-Seyler spricht die Ansicht aus, daß die inkrustierenden Substanzen ätherartig, durch Vermittlung von Sauerstoff, an die Zellulose gebunden seien, die Lignozellulose also Zellulose-äther darstelle. Wenn man die bisherigen Versuche von Lange, Lindsey, Nickel, Seliwanow vergleicht, welche auf

[1] Über die sog. Ligninreaktionen, p. 157.

Gewinnung der chromogenen Substanz abzielten oder dieselbe ergaben, so sind es stets hydrolysierende Agenzien, also verdünnte Säuren oder Alkalien, durch welche die Substanz herausgelöst wird. Czapek scheint von dem Gedanken ausgegangen zu sein, daß bei der Spaltung eine Reduktion eintreten muß und das Zinnchlorür war bei ihm nur ein Glied in der Reihe versuchsweise angewandter Reduktionsmittel, von denen offenbar keines zu dem gewünschten Resultat geführt hatte als das Zinnchlorür, dieses aber nicht seiner reduzierenden Eigenschaften, sondern eben seines vorerwähnten Gehaltes an freier Salzsäure wegen. Die Annahme, daß hier eine Reduktion zum Ziele führen müsse, ist umso befremdlicher, als ja auch Czapek sich zu der Ansicht bekennt, daß sein »Hadromal« als Paarling der Zellulose mit dieser ätherartig verknüpft sei, so daß also offenbar nur Hydrolyse, Anlagerung der Elemente des Wassers, der richtige Weg sein konnte. Tatsächlich kann man durch gelindes Kochen mit 6 bis 10%iger Salzsäure ähnliche Resultate erzielen wie mit Czapek's Zinnchlorürmethode. Die Versuche wurden in der Weise durchgeführt, daß feinstgemahlenes Holzmehl von Koniferen aus einer steirischen Sägemühle sorgfältig im Kolben am Rückflußkühler mit 70%igem Alkohol ausgekocht wurden, eine Operation, die drei- bis viermal wiederholt werden muß. Der Brei wurde abgesaugt, auf Filtrierpapier zum Trocknen ausgebreitet und dann mit 6%iger Salzsäure durch sechs Stunden gekocht, wobei ein konstanter Kohlensäurestrom durchgeleitet wurde. Ein Versuch im luftverdünnten Raum bot keinen bemerkenswerten Vorteil. Als Reaktionsoptimum ergab sich in einer Versuchsreihe Anwendung von 10%iger Säure bei sechs- bis achtstündiger Dauer des Kochens am Rückfluß. Der Prozeß wird zweckmäßig mit frischer Säure an derselben Holzprobe zweimal ausgeführt. Nach dem Erkalten wurde die gelbgefärbte Säure, welche keine Phloroglucinreaktion zeigte, abgesaugt, das Holz sorgfältig mit Wasser bis zum Verschwinden der Salzsäurereaktion gewaschen, in der obenerwähnten Weise getrocknet und hierauf im Scheibler'schen Extraktionsapparat mit Benzol behandelt. Auch bei dieser Operation wurde im Kohlensäurestrom gearbeitet.

Das Benzol färbt sich nach kurzer Zeit grünlich bis dunkelgrün; diese Prozedur wurde nun mehrere Male mit frischem Benzol wiederholt, nachdem ich mich überzeugt hatte, daß der Benzolextrakt solange mit Phloroglucinsalzsäure intensive Rotfärbung gab, als sich das Benzol während des Extrahierens färbte. Doch ist zu bemerken, daß die Reaktion an der Eprouvettenwandung beim Schütteln stets einen grüngelben Stich aufwies, wie ihn reines Furfurol in größerer Verdünnung mit demselben Reagens ebenfalls ergibt. Die Extrakte wurden vereinigt und nach Czapek's Angabe im Vakuum das Benzol abdestilliert, wobei die grüne Farbe der Lösung aber alsbald in Rot umschlug. Als der Destillationsrückstand nur noch wenige Kubikzentimeter betrug, wurde die Destillation unterbrochen, siedendes Ligroin hinzugefügt und nach dem Abfiltrieren die purpurrote Lösung in der Kristallisierschale stehen gelassen. Beim Erkalten scheidet sich eine gelblichbräunliche schmierige Masse aus, die abgesaugt, am Wasserbad und schließlich unter dem Vakuumexsikkator vollständig getrocknet wurde. Sie stellt dann eine harte, leicht zerreibliche Masse von harzartiger Beschaffenheit dar, deren Weiterbehandlung nicht viel Aussicht bietet. Sie ist unlöslich im Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther, gibt in ganz geringen Mengen die Phloroglucinreaktion höchst intensiv und zeigt auch in ihrem übrigen Verhalten große Ähnlichkeit mit dem Czapek'schen Produkt. Die Reinigung mit Natriumbisulfit versuchte ich nicht erst, da ich überzeugt war, zu keinem besseren Resultat gelangen zu können als seinerzeit Czapek nach seiner Methode. Das nach der Extraktion zurückgebliebene Holz gibt wohl schon die Zellulosereaktionen, jedoch auch noch die Ligninreaktionen, wenn auch in bedeutend schwächerem Grade. Die Ausbeute war eine minimale, jedoch nicht viel geringer, als sie Czapek nach seinem Verfahren erhält. Eine weitere Versuchsreihe galt der Darstellung des »Hadromal« ganz nach Czapek's Vorschrift.

Ich konnte dabei die Erfahrungen bestätigen, welche dieser Forscher gemacht hatte, ohne daß es mir gelungen wäre, nennenswerte Quantitäten reiner Substanz auf diesem Wege zu gewinnen, zumal ich Czapek's Anregung folgend mehrere

Male aus Ligroin umkristallisierte und auch zweimal in die Bisulfitverbindung überführte, wobei wohl jedesmal Materialverlust eintrat, jedoch die gelbbraune Färbung des Präparates nicht verschwand. Da auch Czapek's Methode eine quantitative Erschöpfung des Holzes an Lignin nicht gestattet, da ferner die Ausbeute der chromogenen Substanz nach seinem Verfahren eine höchst unbefriedigende und schließlich das Produkt von den zäh anhaftenden Furfurolverbindungen auf keine Weise zu trennen ist, mußte ich einen eigenen Weg zur Darstellung der Substanz suchen, welcher die genannten Übelstände nach Tunlichkeit zu vermeiden gestattet. Bevor ich jedoch zur Beschreibung meiner Darstellungsweise schreite, möchte ich noch meine Versuche zur Gewinnung der chromogenen Substanz aus der Zelluloseablauge mit einigen Worten abhandeln.

Untersuchung der Sulfitablauge.

Um die organische Substanz aus der Sulfitablauge zu isolieren, schlug ich im wesentlichen den von Seidel und Hanak[1] angegebenen Weg ein. Die mit Salzsäure angesäuerte Lauge wurde zum Sieden erhitzt, mit der berechneten Menge Chlorbarium zur Entfernung der Schwefelsäure versetzt. Hierauf wurde eingedampft und mit Alkohol eine gummiartige Substanz gefällt, welche mit Phenylhydrazin, ferner mit Bleiessig Fällungen gibt und die Phloroglucinreaktion ziemlich intensiv zeigt. Die Substanz hinterläßt beim Verbrennen einen Aschenrückstand, der sich als Calciumoxyd erweist. Der Kalkgehalt der Asche läßt sich leicht durch andere Metalle ersetzen, welche nach den Mitteilungen der genannten Autoren nach Maßgabe ihrer Molekulargewichte eintreten. Es liegen also salzähnliche Verbindungen der Metalle mit der schwefelhaltigen organischen Substanz der Sulfitlauge vor und ist erstere jedenfalls eine Calciumverbindung, entstanden durch Einwirkung des Calciumbisulfit auf das Lignin. Um den Körper aschefrei zu erhalten, wurde das Barytsalz mit verdünnter Schwefelsäure

---

[1] Über Sulfitzelluloseablauge. Mitteil. des Technol. Gewerbemuseums 1897, III. Mitteil.

behandelt und das Gemisch dann in einem reichlichen Überschuß von Wasser gelöst. Nach einigen Tagen Stehens und gelinden Erwärmens zeigte sich eine Fällung von Bariumsulfat, welches abfiltriert wurde. Als sich in der Lösung nach längerem Stehen keine Trübung mehr zeigte, wurde eingedampft, mit Alkohol versetzt und aus der Lösung mit Äther die Substanz als braune Fällung erhalten, welche nach dem Trocknen ein braunes Pulver darstellte, das die oben genannten Reaktionen zeigt und keine mineralischen Bestandteile, wohl aber noch Schwefel enthält. Um den Schwefel abzuspalten, versuchte ich die Lauge auf dem Wasserbad vorsichtig mit Chlorkalklösung zu oxydieren. Der ausfallende Gips wurde abfiltriert, das Filtrat nochmals mit Chlorbarium versetzt, das Bariumsulfat nach dem Kochen abfiltriert, das Filtrat eingedampft und schließlich mit Alkohol gefällt. Ich konnte nach dem Trocknen des klebrigen braunen Niederschlages nur konstatieren, daß er schwefelfrei war und im übrigen die charakteristischen Reaktionen zeigte, ohne daß es mir jedoch gelungen wäre, durch Lösen und Wiederfällen eine Reinigung, geschweige denn Kristallisation zu erzielen. Jedenfalls sind es auch hier Verunreinigungen durch Furfurolverbindungen, welche die Substanz für eine weitere Analyse unbrauchbar machen.

Bessere Resultate erhielt ich, als ich den Versuch machte, Sulfitlauge mit Alkalien bei gleichzeitiger Oxydation zu behandeln. Eine größere Quantität der dunkelroten Dünnlauge wurde am Wasserbade völlig zur Trockene eingedampft und der harte braune Abdampfrückstand mit Kalk in gleichem Gewichtsverhältnis in schwer schmelzbare Röhren eingeschlossen. Nach dreistündigem Erhitzen auf 180°, welche Temperatur sich empirisch als die zweckmäßigste ergeben hatte, wurde die Bombe geöffnet, wobei ein beträchtlicher Druck konstatiert werden konnte, das Reaktionsprodukt mit Wasser ausgelaugt und Kohlensäure durchgeleitet. Der kohlensaure Kalk wurde abfiltriert, das Filtrat gekocht und nochmals filtriert. Hiebei konnte wahrgenommen werden, daß das Filter nach dem Trocknen intensiv nach Vanillin roch. Das Filtrat wurde ausgeäthert, der ätherische Extrakt über geschmolzenem Natriumsulfat getrocknet und der Äther verdampft. Der nun

hinterbleibende rötlich gefärbte Rückstand zeigt den charakteristischen Vanillegeruch in der bekannten intensiven Weise des Vanillin, das selbst in Spuren jedem Gegenstand, mit dem es in Berührung gekommen, den kaum auszutilgenden Geruch des Vanillins verleiht, gibt die Phloroglucinreaktion mit kirschrotem Ton und mit Eisenchlorid eine dunkelrote Färbung, die offenbar von geringen Phenolbeimengungen herrührt. Mit Natriumbisulfit in der von Tiemann-Haarmann für das Vanillin vorgeschriebenen Weise geschüttelt, ging er bis auf einen geringen Rest in die Bisulfitverbindung über, aus der durch Zersetzen mit verdünnter Schwefelsäure und Ausziehen mit Äther ein Extrakt erhalten werden konnte, der beim Verdampfen des Äthers geringe Mengen eines weißen kristallinischen Körpers hinterließ. Nach Verarbeitung einer größeren Quantität Trockenrückstand in der Bombe nach der angegebenen Methode stand mir eine hinreichende Menge des Produktes zum Umkristallisieren zur Verfügung. In heißem, destilliertem Ligroin reichlich löslich, kristallisiert es beim Erkalten des Lösungsmittels unter der Vakuumglocke in schönen nadelförmigen Kristallen aus, welche im Kapillarröhrchen bei 80° schmelzen. War schon durch den nicht zu verkennenden Geruch und den übereinstimmenden Schmelzpunkt die Identifizierung des Produktes mit Vanillin unschwer, so wurde doch noch mit dem Reste des sorgfältig getrockneten Kristallniederschlages eine Elementaranalyse mit folgendem Ergebnis durchgeführt:

I. 0·2134 *g* Substanz gaben 0·4954 *g* Kohlensäure und 0·1008 *g* Wasser.

II. 0·1912 *g* Substanz gaben 0·4433 *g* Kohlensäure und 0·09044 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_8H_8O_3$
	I.	II.	
C	63·31	63·23	63·16
H	5·25	5·26	5·26

Durch diese Daten war unzweifelhaft nachgewiesen, daß mein Produkt mit Vanillin identisch war. Die Möglichkeit, aus der Sulfitlauge Vanillin, wenn auch in ganz geringer Menge, abzuscheiden, beweist, daß dasselbe im Holz präformiert oder als solches vorhanden ist. Daß die Gewinnung der anderen Substanzen, welche nach meinen Untersuchungen die Holzsubstanz bilden, aus der Sulfitlauge nicht gelingt, erklärt sich ungezwungen aus der Behandlung des Holzes mit der Sulfitflüssigkeit unter Druck durch viele Stunden zwecks Zellulosegewinnung, einer Behandlung, der wohl das resistentere Molekül des Vanillin eventuell widerstehen kann, durch welche aber die weniger widerstandsfähigen Komponenten teils zerstört, teils durch Hineinpressen von SO_2 Komplexen in ihr Molekül in Sulfonsäuren, um Streeb's Hypothese[1] zu reproduzieren, verwandelt werden, aus denen sie nicht mehr unverändert zu regenerieren sind.

Was die Untersuchung der organischen Substanz aus Natronablauge anlangt, so scheinen nach meinen bisherigen Versuchen die Verhältnisse hier etwas einfacher zu liegen, doch sind die Versuche noch nicht weit genug gediehen, um abgeschlossen werden zu können und behalte ich mir die Veröffentlichung der Resultate für einen späteren Zeitpunkt vor.

Eine neue Darstellungsweise der Holzsubstanz.

Der Weg zur Darstellung der Holzsubstanz aus dem Holze selbst ergab sich zunächst aus Hoppe-Seyler's Hypothese, nach welcher das Lignin mit der Zellulose in ätherartiger Bindung steht. Die Spaltung konnte also durch Hydrolyse zu stande kommen. Daß Reduktionsmittel, welche nicht zugleich hydrolytisch wirkende Agenzien vorstellten, nicht zum Ziele führen konnten, ergaben Vorversuche mit verschiedenen Amalgamen, z. B. dem völlig neutralen Aluminiumamalgam in alkoholischer Suspension, welches auf den wässerigen Holzbrei unter den verschiedensten Verhältnissen, in der Kälte, unter mehrstündigem Kochen am Rückflußkühler, unter Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr, einwirken gelassen wurde, ohne daß eine sichtliche Spaltung erzielt worden wäre. Von

[1] Inauguraldissertation, München.

hydrolytisch wirkenden Agenzien aber konnten Säuren und Alkalien nicht in Betracht kommen, wenn ich die Übelstände der Furfurolverunreinigungen, unter denen meine Vorgänger zu leiden gehabt hatten, vermeiden wollte. Das einzige Medium, welches mir da noch zu Gebote stand, war das Wasser. Daß dieses eine hydrolytische Spaltung in unserem Falle durchzuführen befähigt war, hatten die Versuche Singer's ergeben, nur war dort die Einwirkung offenbar keine genügend energische gewesen. Da ich mich, wie früher erwähnt, überzeugt hatte, daß Behandlung unter Druck keinen Einfluß auf die Zusammensetzung der Holzsubstanz, deren unveränderte Existenz ja jederzeit durch den positiven Ausfall der Phloroglucin-Salzsäurereaktion konstatiert werden konnte, ausübe, ging ich folgendermaßen vor:

Eine größere Quantität des feingemahlenen Holzpulvers wurde sorgfältig mehrere Male mit Alkohol am Rückflußkühler ausgekocht bis der Alkohol nach mehrstündigem Kochen nicht mehr oder nur noch schwach gelb gefärbt erschien. Das gewaschene Holz wurde an der Pumpe abgepreßt und zum Trocknen auf Filtrierpapier ausgebreitet. Nach dem Trocknen wurden je 100 *g* in weite Röhren aus Jenaer Glas gefüllt und mit destilliertem Wasser beschickt, bis das Holzmehl sich mit Wasser vollgesogen hatte und schließlich noch soweit als möglich mit Wasser überschichtet. Hierauf wurde mit der Quecksilberluftpumpe die Luft aus den Bomben entfernt, bis ein fast vollständiges Vakuum erzielt war und die Röhren schließlich zugeschmolzen. Diese mühevolle Operation erwies sich als notwendig, da sonst die Reaktion weder qualitativ noch quantitativ in der gewünschten Weise verlief, sei es durch die Wirkung des Sauerstoffes in dem zurückgebliebenen Luftvolumen, sei es durch die beträchtliche Druckerhöhung, welche bei der zu erreichenden Reaktionstemperatur die eingeschlossene Luftsäule üben mußte. Die so gefüllten Röhren wurden nun im Bombenofen langsam bis zur Temperatur von 180° erhitzt — die Überschreitung dieser Maximalgrenze ist von Nachteil — und auf diesem Punkte eine Stunde lang erhalten. Die nach dem Erkalten geöffneten Bomben zeigten nur wenig Druck; daß eine Reaktion stattgefunden hatte, bewies die Verminderung

des vorher markierten Wasserstandes und der angenehme obstartige Geruch des nunmehr fleischfarbenen Holzbreies, den auch Czapek bei seinem Verfahren beobachtet hat und der übrigens bei jeder Hydrolyse von Holz, auch mit verdünnten Säuren und Alkalien, auftritt.

Das Reaktionsprodukt wurde vom Wasser durch Absaugen getrennt und in Scheibler'schen Extraktionsapparaten mit Benzol extrahiert. Schon vorher hatte ich konstatieren können, daß eine kleine Menge des behandelten Holzes, mit Benzol in der Eprouvette geschüttelt, dasselbe grünlich färbte und der abfiltrierte Benzolextrakt die Phloroglucinprobe mit höchst intensiver prachtvoll kirschroter Färbung gab, der alsbald ein rotvioletter Niederschlag folgte. Die Extraktion, unter ständigem Durchleiten eines Kohlensäurestromes durchgeführt, wurde so lange fortgesetzt, bis eine Eprouvettenprobe eine entschiedene Intensitätsverminderung der Phloroglucinreaktion ergab. Die Dauer des Prozesses ist nicht immer gleich. Das zurückgebliebene Holz ist stellenweise watteartig verfilzt, zeigt die Zellulosereaktionen augenblicklich und liefert, mit Phloroglucin-Salzsäure betupft, rosenrote bis mittelstark rote Färbungen. Die grasgrünen Benzolextrakte wurden im starkwandigen Kolben unter vermindertem Druck destilliert, wobei durch eine Kapillare ein konstanter Kohlensäurestrom durchgeleitet wurde, wie überhaupt keine Operation mit den Reaktionsprodukten an der gewöhnlichen Atmosphäre vorgenommen ward. Als der Destillationsrückstand wenige Kubikzentimeter betrug, wurde siedendes Ligroin hinzugefügt und nach dem Abfiltrieren in der Kristallisierschale unter dem Vakuumexsikkator stehen gelassen. Nach 24 Stunden hatte sich eine gelbliche krustenförmige Masse abgeschieden, in welcher unter der Lupe zahlreiche weiße kristallinische Körper beobachtet werden konnten. Das Produkt wurde bis zur Gewinnung größerer Mengen sorgfältig im Exsikkator in Kohlensäureatmosphäre eingeschlossen.

Zur Verarbeitung des Holzes im großen ging ich folgendermaßen vor: Eine größere Quantität von Holzmehl wurde in der oben bezeichneten Weise präpariert und ganz wie für die Bombenoperation in ein zirka 4 *l* fassendes schmiedeeisernes Autoklave eingeschlossen, das innen mit schwer-

schmelzbarem Glase ausgekleidet war und in einem eisernen Heizmantel befestigt wurde. Die Luft wurde, nachdem der Apparat verschraubt war, durch das Sicherheitsventil abgezogen und dieses sodann geschlossen. Als Heizmaterial diente dickflüssiges Mineralöl (Schmelzpunkt 350°) und die Erhitzung geschah durch am Heizmantel senkrecht befestigte parallele Reihenbrenner. Der Gang der Operation war im wesentlichen derselbe wie früher.

Sehr gute Resultate erzielte ich in einem Falle bei Anwendung eines Verfahrens, welches in der Technik zur Gewinnung von Zellulose benützt wird[1] und das ich für meine Zwecke entsprechend modifizierte. Es wird dabei nämlich der Wirkung von Wärme und Druck noch die des elektrischen Stromes hinzugefügt; auf dem Boden einer starkwandigen Glaswanne aus Jenaer Glas wurde die positive Elektrode angeordnet. Diese besteht aus einem porösen Gefäße, hergestellt aus einem Holzrahmen, über den mit Leinwandstreifen ein mittelstarker Filz gespannt ist; in diesem porösen Gefäße ruht eine 1 *mm* starke Bleiplatte, von der ein mit Guttapercha isolierter Bleistreifen ausgeht, der in die Wand der Wanne eingeschmolzen und sodann durch eine Klemmschraube mit dem Draht einer elektrischen Leitung verbunden ist. Auf die positive Elektrode wird der von Wasser völlig durchtränkte Holzbrei geschichtet und sodann mit der negativen ebenso adjustierten Bleielektrode bedeckt, die ihrerseits mit dem anderen Pol der Leitung in Verbindung steht. Über der positiven Elektrode besitzt die Wanne eine Öffnung, die zur Verbindung mit dem Ableitungsrohr eines Dampfüberhitzers dient. Die Wanne wird nun durch einen mit Asbest eingedichteten Deckel geschlossen, der Wasserdampf eingeleitet und gleichzeitig von unten ganz mäßig erwärmt. Das Sicherheitsventil war auf 5 Atmosphären gestellt. Nun wurde der elektrische Strom durchgeschickt und in der Weise reguliert, daß die Stromstärke auf 500 *g* Holzbrei + Wasser bei 110 Volt zirka $^1/_{10}$ Ampère betrug. Durch die Wirkung des Stromes an

[1] D. R. Pat. Nr. 124919 A. Berget 1901; D. R. Pat. Nr. 128831 J. R. Desmarest; Comptes rendus T. 133, p. 745, H. Lécomte, Bibliothèque des actualités industrielles Nr. 81.

und für sich trat beträchtliche Temperaturerhöhung ein. Nach je einer Stunde wurde die Richtung des Stromes gewechselt und die Operation so durch 5 bis 6 Stunden fortgesetzt; als Katalysator wurde eine Spur Platinmoor verwendet. Die so behandelte Masse wurde nach dem Erkalten, wie oben dargelegt, behandelt und die Reaktionsprodukte vereinigt. Wiewohl das Verfahren ebenso gute Resultate lieferte wie das erstere, gab ich doch in der Folge diesem, wegen der weitaus geringeren Schwierigkeit der Manipulation, den Vorzug. Es sei noch nachträglich bemerkt, daß entnommene Extrakte hier wie dort die Reaktion mit dem Phloroglucinreagens viele Tage lang unverändert rein ohne die bräunliche Nuance der Furfurolverbindungen bewahrten. Es war mit dieser, wenn auch umständlichen Methode also tatsächlich der richtige Weg zur Gewinnung möglichst reiner Produkte gegeben.

Verarbeitung des gewonnenen Rohproduktes.

Die schwach gelb gefärbte Substanz, von der ich schließlich zirka 35 bis 40 *g* gewonnen hatte, zeigt die Phloroglucinreaktion naturgemäß überaus intensiv. Sämtliche Aldehydreaktionen fallen positiv aus; ammoniakalische Silberlösung wird ziemlich rasch, Fehling'sche Lösung erst beim Kochen reduziert. Die Substanz ist in Wasser fast unlöslich (beim Erwärmen wird allerdings etwas gelöst), leicht löslich in Alkohol und Äther, in Alkalien löst sie sich mit gelber Farbe. Den einfachsten Weg für die Reinigung gibt das Vorhandensein der Aldehydgruppe:

Zirka 20 *g* der Substanz wurden in möglichst wenig Äther gelöst und im Schütteltrichter mit konzentrierter Natriumbisulfitlösung (spezifisches Gewicht 1·33) geschüttelt, wobei mäßige Erwärmung auftrat, weshalb mit kaltem Wasser gekühlt wurde. Die ätherische Lösung nahm wohl eine lichtere Färbung an, wurde aber selbst nach sechsstündigem Stehen und Schütteln nicht gänzlich farblos. Die Salzlösung wurde von der Ätherschichte getrennt, diese mehrere Male mit Wasser gewaschen, sodann über geschmolzenem Natriumsulfat getrocknet. Beim vorsichtigen Verdunstenlassen des Äthers unter dem Vakuumexsikkator, resultierte eine kleine Menge eines weißen kristallinischen

Körpers, der wasserlöslich war und wie ein entsprechender Versuch zeigte, leicht aus Benzol umkristallisiert werden konnte. Die ganze Menge wurde demnach mit Benzol aufgenommen, die Lösung filtriert und im Vakuum stehen gelassen. Es kristallisierten farblose breite Blättchen aus, die auf der Tonplatte abgepreßt und getrocknet wurden.

Untersuchung des Körpers.

Der Schmelzpunkt der Substanz ergab sich mit 103 bis 104°. Da der Körper keine Bisulfitverbindung eingegangen war, konnte er als Nichtaldehyd angenommen werden. Die wässerige Lösung reduzierte jedoch Silberlösung augenblicklich; ebenso wurde Fehling's Lösung, wenn auch erst beim Erwärmen reduziert. Neutrales Bleiacetat fällte aus der wässerigen Lösung weiße Flocken eines Bleisalzes. Die Elementaranalyse, welche infolge der äußerst geringen rein dargestellten Substanzmenge nur einmal durchgeführt werden konnte, gab folgende Werte:

0·1326 *g* Substanz gaben 0·3192 *g* Kohlensäure und 0·0632 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_4O_2$
C.....	65·65	65·45
H	5·29	5·46

Diese Zahlen im Einklange mit den vorgeschriebenen Reaktionen stimmen gut für eines der zweiwertigen Phenole. Da mit der geringen Substanzmenge ein durchgreifender Konstitutionsbeweis nicht hätte geführt werden können, begnügte ich mich zur Entscheidung der Frage, welches der drei Isomeren mir vorlag, mit der in diesem Falle wohl sehr charakteristischen Farbenreaktion mit Eisenchlorid.

Die wässerige Lösung lieferte mit Eisenchlorid eine intensiv dunkelgrüne Färbung, die auf Zusatz von Sodalösung in Rotviolett umschlug. Es konnte mithin der gefundene Körper als Brenzkatechin angesprochen werden.

Untersuchung der Natriumbisulfitverbindung.

Derjenige Teil meiner Substanz, welcher vermöge seiner Aldehydgruppe befähigt war, eine Bisulfitverbindung einzugehen, mußte sich in der Salzlösung befinden. Dieselbe wurde nunmehr ganz nach Angabe Tiemann's[1] mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt und mit viel Äther ausgeschüttelt. Nachdem die ätherische Lösung von der wässerigen getrennt, gut gewaschen und getrocknet war, wurde der Äther im Kohlensäurestrom abdestilliert. Der Rückstand, ein hellgelbes Öl, welches teils nach Vanillin, teils ein wenig nach bitteren Mandeln roch, ließ sich weder im Vakuum zum Kristallisieren bewegen, noch ergab ein Destillationsversuch im luftverdünnten Raum ein Produkt mit eintheitlichem Siedepunkte. In Wasser ist es unlöslich, in Äther, Alkohol, Benzol etc. leicht löslich. Eine Spur ätherischer Lösung gab mit Salzsäure angefeuchtet und mit einem Tropfen Anilin versetzt, die Schiff'sche Furfurolprobe höchst intensiv. Eisenchlorid gab einen rötlichgelben Niederschlag. Die Phloroglucinsalzsäurereaktion trat mit der gewöhnlichen Nuance ein, doch konnte ich beobachten, daß der violette Unterton fehlte. Die Vermutung, daß hier vielleicht ein Gemenge von Vanillin mit Furfurol vorlag, wies mir die entsprechende Trennungsmethode, welche darauf basierte, daß Vanillin vermöge seiner sauren Hydroxylgruppe salzartige Verbindungen zu bilden vermag, das Furfurol dagegen nicht. Die Aldehydnatur beider Körper ließ diesen Weg als den einfachsten erscheinen.

Trennung der beiden Körper.

Zirka 10 *g* der Substanz wurden in mäßig starkem Alkohol gelöst und ein Überschuß an für 10 *g* Vanillin berechneter Menge von Zinkacetat, welches in Wasser gelöst und mit so viel Alkohol versetzt war, daß es noch in Lösung blieb, hinzugefügt. Die Mischung wurde unter Kohlensäureatmosphäre in wohlverschlossenem Kolben stehen gelassen. Erst nach fünf-

[1] Ber., VIII, 1119.

tägigem Stehen zeigte sich, daß wirklich die Salzbildung eingetreten war, indem der Boden des Kölbchens mit prachtvoll irisierenden schweren Kriställchen bedeckt war, die beim Schütteln klar zusammentraten und sich leicht von der drüberstehenden Lösung abfiltrieren ließen. Sie sind unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Äther. Die Unlöslichkeit in Wasser ergab sofort die Sicherheit, daß es sich nicht etwa um ausgefallenes Zinkacetat handelte. Das abfiltrierte und getrocknete gewogene Zinksalz wurde nach der Methode von Huppert und v. Ritter[1] im gewogenen Porzellantiegel mit konzentrierter Salpetersäure übergossen, diese bei niedriger Temperatur abgeraucht und der anscheinend trockene Rückstand langsam weiter erhitzt und schließlich geglüht, bis er beim Erkalten vollständig weiß erschien. Das Zinkoxyd wurde hierauf gewogen. Die so durchgeführte quantitative Analyse des Salzes ergab folgende Werte:

0·3252 *g* Zinksalz gaben 0·0728 *g* ZnO, entsprechend 0·0585 *g* Zn.
0·2361 *g* Zinksalz gaben 0·0518 *g* ZnO, entsprechend 0·0416 *g* Zn.
0·2299 *g* Zinksalz gaben 0·05099 *g* ZnO entsprechend 0·0409 *g* Zn.

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für $(C_8H_7O_8)_2Zn$
	I	II	III	
Zn.....	17·98	17·62	17·79	17·71

Um aus dem Zinksalz das Vanillin im freien Zustande abzuscheiden, wurde in die wässerige Suspension des Salzes Schwefelwasserstoff bis zur Fällung von weißem flockigen Schwefelzink eingeleitet, wobei vorher etwas essigsaures Natron zugesetzt worden war. Es gelingt allerdings auf diese Weise nicht, das Vanillin quantitativ aus der Verbindung abzuscheiden.

[1] Z. anal. 35, 311 (1896).

Der Niederschlag wurde abfiltriert und das Filtrat ausgeäthert. Nach Abdunsten des Äthers im Vakuum verblieb in der Kristallisierschale eine kleine Menge feiner Kristallnadeln, welche noch einmal aus Ligroin umkristallisiert wurden. Sie besitzen den unverkennbaren Vanillingeruch, schmelzen scharf bei 81° und zeigen die Phloroglucinreaktion mit rein roter Nuance. Eisenchlorid gibt eine schwach blauviolette Färbung. Von einer Elementaranalyse habe ich Abstand genommen, da die Ziffern der Zinksalzbestimmung, der übereinstimmende Schmelzpunkt und der positive Ausfall der für Vanillin charakteristischen Reaktionen genugsam beweist, daß der untersuchte Körper als Vanillin zu bezeichnen ist.

Untersuchung des zweiten der beiden Aldehyde.

Das Filtrat von der Ausfällung des Zinksalzes wurde mit Soda vorsichtig neutralisiert und hierauf mit Wasserdampf destilliert. Es ging eine nicht sehr große Menge eines schweren gelblichen Öles über, das, mit Äther geschüttelt, von diesem aufgenommen wurde. Der ätherische Extrakt ward über Chlorcalcium getrocknet, der Äther abdestilliert und die Destillation im Kohlensäurestrom fortgesetzt. Bei 186° ging das Öl fast farblos in die Vorlage. Es riecht intensiv nach Bittermandelöl, gibt mit Anilinacetat zunächst eine schwach gelbe Färbung, die aber bald in Orangerot übergeht, mit Phloroglucin-Salzsäure eine dunkelgrüne Farbe, die bei einiger Konzentration in Tiefviolett übergeht. Die Substanz ist in Wasser schwer, in Alkohol, Äther leicht löslich. Mit Phenylhydrazin entsteht ein schön orange gefärbter Niederschlag. In Alkalien löst sie sich mit orangegelber Farbe. Die alkoholische Lösung reduziert ammoniakalische Silberlösung augenblicklich. Fehling'sche Lösung beim Erwärmen. Die Aldehydnatur dokumentiert sich überdies durch die dunkelrote Färbung mit fuchsin-schwefeliger Säure.

Zur Gewinnung der konstant bei 186° übergehenden Substanz mußte die Destillation zweimal, zuletzt unter Anwendung einer dephlegmierenden Kolonne, wiederholt werden, wobei stets im Kohlensäurestrom gearbeitet wurde. Das Produkt wurde schließlich im Vakuum getrocknet.

Die Elementaranalyse ergab folgende Werte:

I. 0·1888 *g* Substanz gaben 0·4551 *g* CO_2 und 0·0919 *g* Wasser.

II. 0·2091 *g* Substanz gaben 0·5030 *g* Kohlensäure und 0·1036 *g* Wasser.

III. 0·1900 *g* Substanz gaben 0·4569 *g* Kohlensäure und 0·0931 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_6H_6O_2$
	I	II	III	
C.....	65·74	65·61	65·58	65·45
H	5·40	5·50	5·44	5·46

Daß die Substanz nicht mit Brenzkatechin, für welches dieselbe empirische Formel gilt, identisch sein konnte, ergab sich aus ihrer Aldehydnatur, ihrer Konsistenz und allen ihren Reaktionen.

Ein Versuch, die Substanz mit Zinkäthyl zusammenzubringen, fiel positiv aus. Er wurde in der Weise durchgeführt, daß 2 *g* der Substanz in eine unten zugeschmolzene Glasröhre gebracht, unter Kohlensäureatmosphäre gestellt und hierauf rasch im Kohlensäurestrom mit 5 *g* Zinkäthyl beschickt wurden, worauf das Rohr mit einem kohlensäuregefüllten Rückflußkühler versehen ward, der seinerseits durch ein doppeltgebogenes Glasrohr mit Quecksilber gegen die äußere Luft abgesperrt werden konnte. Trotz fortwährender Kühlung von unten trat nach wenigen Minuten heftige Reaktion ein und es resultierte ein kornblumenblauer Körper. Nach zwölfstündigem Stehen wurde ein reichlicher Wasserüberschuß hinzugefügt, vom gebildeten Zinkhydroxyd abfiltriert und das Filtrat ausgeäthert. Nach Abdunsten des Äthers hinterblieben einige Tropfen eines Öles, die stark zimtartig rochen, jedoch war die Menge viel zu gering, um eine weitere Untersuchung zu erlauben, doch ist das Eintreten dieser charakteristischen Reaktion ein weiterer Beweis für die Aldehydnatur des zu untersuchenden Körpers.

Oxydation des Aldehyds.

Von der Vermutung ausgehend, daß es sich um ein Furfurolderivat handle, wurde die Oxydation des Aldehyds nach der für diese Derivate von Hill und Jennings[1] gegebenen Methode ausgeführt.

Die Substanz wurde mit einem reichlichen Überschuß an frisch bereitetem Silberoxyd, das in Wasser suspendiert war, gemischt und allmählich bis zum Sieden erhitzt. Hierauf wurde eine konzentrierte Sodalösung hinzugefügt, um das Silber zu fällen, wieder aufgekocht, der Niederschlag abfiltriert, dann bis zu einem geringen Rest eingedampft, nochmals filtriert, mit Salzsäure angesäuert und mit Äther ausgezogen. Nach Verdunsten des Äthers hinterblieb eine kleine Menge eines weißen kristallinischen Rückstandes, der sich aus heißem Wasser, in welchem er leicht löslich war, in winzigen Nadeln umkristallisieren ließ. Der Schmelzpunkt, welcher exakt für das im Vakuum getrocknete Produkt bei 108° liegt, stimmt mit dem von Hill und Jennings für Methylbrenzschleimsäure gefundenen überein, ebenso ergibt die analoge Bildungsweise die Identität meines Produktes mit dieser Säure.

Bei energischerer Oxydation der ursprünglichen Substanz mit 3%iger Kaliumbichromatlösung + Schwefelsäure resultieren flüchtige Fettsäuren, unter ihnen vornehmlich Essigsäure, die leicht überdestilliert und durch ihr Silbersalz bestimmt werden konnte. Ich hatte also keinen Grund mehr zu zweifeln, daß der zweite Aldehyd mit 2, —5 Methylfurfurol identisch war. Die 5-Stellung des Methyls ergibt sich aus Maquenne's Ableitung des Methylfurfurol von Rhamnose, aus der es bekanntlich durch Destillation mit Schwefelsäure gewonnen wird und deren Konstitutionsbeweis durch Fischer und Tafel.

Durch die beschriebenen Versuche ist also festgestellt, daß die Holzsubstanz im wesentlichen ein Konglomerat von Vanillin, Methylfurfurol und Brenzkatechin ist. Es ist unschwer, nach diesem Befunde Czapek's qualitative Reaktionen seines

[1] Am. Chem. Journal *15*, 167.

»Hadromal«, welches offenbar nichts anderes darstellte, als ein Gemenge, in welchem sich diese drei Substanzen befanden, auf die einzelnen Komponenten zu beziehen. Das Vanillin gibt die kirschrote Phloroglucinreaktion, die das Brenzkatechin nach Violett hinüberspielt, während eine Spur Methylfurfurol den Ton dunkler gestaltet. Der von Vanillin abweichende Geruch ist ebenfalls durch die Beimischungen erklärt. Die intensive Gelbfärbung mit Alkalien, die braunviolette Eisenreaktion, die ebenfalls als Hauptunterscheidungsmerkmale von Vanillin angeführt wurden, fallen offenbar dem Methylfurfurol zur Last, die intensive Reduktion von Silberlösungen auch dem Brenzkatechin. Die angeführten Färbungen sind übrigens als Mischfarben schwer auf Einzelsubstanzen zu beziehen. Es sei auch noch folgende merkwürdige Tatsache erwähnt: Czapek gibt an, daß Kochen des Holzes mit Sulfitflüssigkeit die chromogene Substanz zerstöre und gründet auch auf der Leichtzerstörbarkeit seiner Substanz einen Unterschied gegen das resistente Vanillin. Nun berichten Brown und Tollens[1] folgenden Versuch: Mais und Hollundermark wurde mit Sulfitflüssigkeit 4 Stunden auf 125° erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde der Rückstand abgepreßt, gewaschen, zum Filtrat $CaCO_3$ zugesetzt, aufgekocht und filtriert. Das Filtrat war stark gefärbt, reduzierte Fehling'sche Lösung und gab intensiv die Phloroglucinprobe. Aus der eingedampften Flüssigkeit zog Äther kleine Mengen einer öligen Flüssigkeit und einer »wachsartigen« Substanz, welche die Verfasser für identisch mit »Hadromal« hielten. Daß Czapek wahrscheinlich das von mir analysierte Gemenge in Händen hatte, zeigt auch die Reaktion seines »Hadromal« mit Thymol-Salzsäure unter Zusatz von Kaliumchlorat, das mit diesen Reagenzien sich erst rotbraun, dann dottergelb färbt. Genau so verhält sich auch das Vanillin, wenn Kaliumchlorat in geringem Überschuß vorhanden ist. Auch die nahen Beziehungen, welche der genannte Autor zwischen seinem Produkt und Koniferylalkohol, ferner Eugenol auffand, deuten darauf hin. Die Zweifel, welche Czapek auf Grund einiger Reaktionen bezüglich eines Koniferingehaltes der verholzten Membrane äußert, veranlaßten

[1] Ber. der Deutschen chem. Ges., Bd. 2 (1902), p. 1464.

mich, eine Reihe Vergleichsproben mit reinen Reagenzien (Merck) durchzuführen, welche folgendes ergaben:

Eine wässerige konzentrierte Koniferinlösung gibt mit Salzsäure (1 · 19 sp. G.) erst nach mehrstündigem Stehen eine merkliche blauviolette Färbung.

Auch mit Phenol erfolgt die Färbung erst nach einiger Zeit, wird aber dann sehr intensiv und es fällt ein violblauer Niederschlag. Mit dem Koniferinreagens von Molisch (Thymol-Salzsäure-Kaliumchlorat) erfolgt allerdings bei konzentrierten Lösungen ein rascher Umschlag von Blauviolett nach Blutigrot, doch kann der ursprüngliche blauviolette Ton nicht, wie Czapek meint, durch die Salzsäure bedingt sein, denn gerade bei Zusatz von nur einem Tropfen Säure entsteht die Violettfärbung und bei Hinzufügung weiterer Säure erfolgt plötzlich der Umschlag. Nimmt man die Lösungen von vornherein entsprechend verdünnt, so erfolgt niemals ein Umschlag nach Rot, sondern die blauviolette Färbung bleibt erhalten.

Die schließliche Entstehung von Rotorange bei dieser Reaktion (nach Czapek) ist meinen Erfahrungen gemäß auf die Wirkung des Kaliumchlorats zurückzuführen, denn man braucht dem Gemisch bloß etwas mehr von diesem Oxydans zuzusetzen, um sofort die genannte Farbe und im weiteren Verlaufe einen dottergelben Niederschlag zu erhalten. Es ist dies nichts anderes, als eine Vanillinreaktion, wie überhaupt die ganze Koniferinreaktion auf Bildung von etwas Vanillin beruht. Man kann dies leicht beobachten. Setzt man zu einer Koniferinlösung etwas kristallisiertes Phenol und fügt Salzsäure hinzu, so erfolgt die Bildung der blauvioletten Farbe nur sehr langsam, da hier der Luftsauerstoff die Oxydation zu vollziehen hat, schneller am Lichte. Setzt man aber etwas Kalichlorat zu, so tritt sofort die entsprechende Färbung ein infolge energischer Oxydation des Koniferin zu Vanillin, wobei es instruktiv ist, an einer gleichzeitig angesetzten Vanillinlösung die Reaktion mit Phenol-Salzsäure zu vergleichen. Am klarsten wird der Vorgang, wenn man statt Phenol das Phloroglucin nimmt. Bei Zusatz von einer Spur Kalichlorat entsteht sofort die bekannte Vanillin-Phloroglucinreaktion. Ist etwas zuviel des Oxydationsmittels zugegeben worden, so geht die Oxydation bei beiden

(Koniferin und Vanillin) über das Vanillin hinaus und die Farbe schlägt, wie erwähnt, in Rotorange, respektive Dottergelb um. Nimmt man dagegen Brenzkatechin, so erhält man augenblicklich eine grasgrüne Färbung. In stärkerer Konzentration jedoch blauviolett. Die meisten Autoren berichten, daß sich Holz mit konzentrierter Salzsäure gelb bis gelbgrün färbe. Nach meinen Erfahrungen gilt für den feinverteilten Zustand der wirksamen Substanzen in feinem Holzmehl, daß fast augenblicklich die Färbung mit Salzsäure grün ist und schließlich smaragdgrün wird, eine Farbe, die allerdings nach einigen Stunden gelblich wird und schließlich in Grau übergeht. Es sei übrigens erwähnt, daß sie durchaus bleibend gemacht werden kann, wenn man die Reaktion mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure anstellt. Diese Farbe, welche von Gelbgrün beginnend über Dunkelgrün nach Gelb zurückgeht, möchte ich auf die Wirkung von Koniferin im Verein mit Methylfurfurol zurückführen, was folgender Versuch plausibel macht: Gewaschenes Holzmehl wurde in gleicher Menge in drei Eprouvetten verteilt. In der einen blieb es ohne Zusatz, in die zweite kam noch etwas festes Koniferin und in die dritte einige Tropfen verdünnte Methylfurfurollösung. Nun wurde in alle drei die gleiche Menge Salzsäure geschüttet. Nr. 1 gab die normale Übergangsfarbe von Gelb nach Grün, Nr. 2 wurde gelblich, dann rötlich und schließlich violett, was jedenfalls auf die Gegenwart des Phenols (Brenzkatechin) zurückzuführen ist; Nr. 3 wurde augenblicklich smaragdgrün und im weiteren Verlaufe schwärzlichgrün. Es scheint also beim Versetzen von Holz mit Salzsäure zuerst die Wirkung des Koniferin (gelb) einzutreten, vielleicht weil es frei in der Membran vorhanden, hierauf, wenn die Salzsäure ihre hydrolysierende Tätigkeit entsprechend durchgeführt hat, die Reaktion des Methylfurfurol (grün), eine Farbe, die das Gelb des Koniferin deckt, die aber als unbeständig, bald wieder der ersteren weicht.

Bei dieser Gelegenheit seien ein paar Worte über die Unverläßlichkeit von Farbenreaktionen gesprochen. Speziell bezüglich der Holzreaktion wurde bisher auf die An- oder Abwesenheit dieser oder jener Substanzen fast nur aus dem Auftreten oder Ausbleiben gewisser Farben oder gar Nuancen

geschlossen. Nun hängt aber die Farbe wie kaum etwas anderes von Konzentration und den Bedingungen, unter denen die Reaktion ausgeführt wird, ab. Beim Koniferin sahen wir, daß das Auftreten von Rot oder Blau durch ganz geringe Bedingungsverschiedenheiten herbeigeführt werden kann.

Nun sind die Verhältnisse, wie sie in der verholzten Membran existieren, in der Eprouvette schlechterdings nicht nachzuahmen, da wir weder über die quantitativen Proportionen der von mir aufgefundenen Substanzen daselbst, noch auch über den Umstand orientiert sind, ob sich in allen Hölzern unter allen Umständen dieselben Körper bilden, denn es ist sehr wohl denkbar, daß unter verschiedenen Lebensbedingungen in verschiedenen verholzten Membranen auch Verwandte der von mir konstatierten Körper entstehen könnten, daß der eine fehlen, der andere durch ein Homologes ersetzt sein kann. Tatsächlich sehen wir auch die Phloroglucinreaktion durchaus nicht stets mit derselben Nuance eintreten. Bald ist sie rein vanillinähnlich, bald kirschrot, bald violett. Stellt man z. B. Vergleichsreaktionen mit Vanillin-Phloroglucin an, so muß man es stets so einrichten, daß die Substanzen an der Wandung der Eprouvette herabfließen. Denn nicht der Farbenton der Mischung in der Eprouvette ist maßgebend, sondern die Farbe am Eprouvettenrand oder an der Wandung und diese weicht oft erheblich von jener der Flüssigkeit ab. Stellt man beispielsweise die Koniferinreaktion auf einer Tonplatte an, so erscheint stets die blaugrüne Farbe und niemals die rote Färbung, die bei großer Konzentration in der Eprouvette zu beobachten ist. Am besten stellt man annähernd die natürlichen Verhältnisse im Holze bei Vergleichen künstlich her, wenn man ein Stückchen reine Zellulose (Baumwolle) am Uhrglas mit den Lösungen der gefundenen Substanzen: Vanillin, Methylfurfurol, Brenzkatechin tränkt, mit Salzsäure versetzt und am Wasserbade zur Trockene bringt. Bei sorgfältigem Arbeiten erhält man genau die gleichen Nuancen wie bei Holz.

Metoxylbestimmung der Holzsubstanz.

Um annähernd die Menge des Vanillin zu erfahren, welches die Holzsubstanz enthält, führte ich eine Metoxyl-

bestimmung derselben aus. Der Versuch wurde mit dem von Benedikt und Grüssner für die Zeisel'sche Metoxylbestimmung modifizierten Apparate angestellt und genau nach Zeisel's Vorschrift für diese Bestimmung mit Jodwasserstoffsäure vom spezifischen Gewichte 1·7 durchgeführt. Da die Substanz leicht unter dem Einflusse der Jodwasserstoffsäure verharzt, wodurch infolge Einhüllung unangegriffener Substanz die Jodmethylabspaltung teilweise verhindert werden kann,[1] wurden derselben nach Herzig's[2] Methode acht Volumprozente Essigsäureanhydrid hinzugefügt. Es muß ferner bemerkt werden, daß die Substanz absolut trocken für die Bestimmung verwendet werden muß, da schon geringe Alkoholspuren zu hohe Zahlen resultieren lassen. Die erhaltenen Daten sind folgende:

0·2040 *g* Substanz lieferten 0·1573 *g* AgJ, entsprechend 0·01004 *g* CH_3.
0·2486 *g* Substanz lieferten 0·1851 *g* AgJ, entsprechend 0·0118 *g* CH_3,
0·3005 *g* Substanz lieferten 0·2187 *g* AgJ, entsprechend 0·0139 *g* CH_3.

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_8H_8O_3$
	I.	II.	III.	
CH_3	4·9	4·8	4·6	10·0

Demnach wäre, wenn man aus den gefundenen Ziffern den Mittelwert nimmt, die Menge des in der Holzsubstanz befindlichen Vanillin, als einziger methylliefernder Substanz, mit 48% der Holzsubstanz anzunehmen. Die Methylzahl der Holzsubstanz (Menge des abspaltbaren Methyl ausgedrückt in Zehntelprozenten) wäre demnach 48. Diese Zahl stimmt annähernd mit der von Benedikt und Bamberger[3] für das reine »Lignin« hypothetisch angenommenen Zahl 52·9

[1] Hans Meyer, Analyse und Konstitutionsbestimmung organ. Verb. (J. Springer, Berlin 1903) p. 494.

[2] M. 9, 544 (1898), ferner Pomeranz M. 12, 383 (1891).

[3] Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wiss., Wien 1891, 292.

überein, welche aus dem von Schulze für die Eiche gefundenen Ligningehalt und der von den genannten Forschern für Eichenholz bestimmten Methylzahl kombiniert worden war.

Untersuchung des Harzes.

Der Alkohol, welcher zum Extrahieren des Holzes in der Vorbehandlung verwendet worden war, zeigte, zumal nach dem ersten Auskochen, tiefgelbe Farbe, welche von dem gelösten Harz herrührt. Wurde der Alkohol abdestilliert, so hinterblieb die Harzmasse, welche auf dem Wasserbad eingedampft und schließlich über kleiner Flamme in der Porzellanschale von den letzten Alkoholspuren befreit werden konnte. Wurde nun ein winziger Splitter der beim Erkalten spröden Masse in der Eprouvette mit wenig Alkohol gelöst und sodann mit dem Phloroglucinreagens behandelt, so trat die bekannte Färbung sehr intensiv ein. Daß diese Reaktion nicht nur auf Rechnung von durch Alkohol aus dem Holz extrahierbarer freien Holzsubstanz, sondern auf der Wirkung von im Harz selbst eingeschlossenen chromogenen Körpern zu setzen ist, zeigte ein Parallelversuch mit dem Überwallungsharz verschiedener Koniferen, welches stets die Reaktion ziemlich stark, wenn auch nicht so intensiv zeigt, wie das durch Alkohol ausgezogene Harz. Gereinigtes Kolophonium zeigt die Reaktion nicht. Die überraschend intensive Färbung mit Phloroglucin ließ die Gewinnung der Holzsubstanz aus dem Harz verlockend erscheinen, doch haben meine diesbezüglichen Versuche bisher noch zu keinem befriedigenden Ergebnis geführt. Die Trennung des Harzes von der chromogenen Substanz durch Darstellung der Harzseifen mittels Natronlauge und Fällung mit Chlorcalcium erwies sich als schwer durchführbar, da der Rückstand immer wieder die Phloroglucinreaktion gab, offenbar infolge Mitgehens des Vanillinnatronsalzes. Mit konzentrierter Salzsäure digeriert, wird das Harz zunächst gelb und dann grün wie Holz selbst. Die Salzsäure nimmt aus dem Harz einen Körper auf, der sich mit Äther extrahieren läßt und beim Abdunsten desselben als weiße Substanz zurückbleibt, welche die Phloroglucinreaktion mit vanillinähnlicher Nuance gibt, während die entsprechende

Färbung bei Harz violetter ausfällt. Ich behalte mir die Weiterführung der einschlägigen Versuche vor.

Wenn die Intensität der Phloroglucinfärbung einen Schluß gestattet, so ist nach dem Extrahieren des Harzes aus dem Holze mindestens die Hälfte der farbgebenden Holzsubstanz mitentfernt worden. Der Umstand, daß das Harz die Holzsubstanz so zähe und in verhältnismäßig großer Quantität in sich schließt, liefert auch eine plausible Erklärung für das Phänomen, daß selbst in den winzigsten Holzsplittern, wo doch nur eine äußerst geringe Spur Holzsubstanz vermutet werden kann, die Phloroglucinreaktion noch auftritt, so daß bekanntlich mit ihr Holzelemente im Papier nachgewiesen werden. Es ist eben das Harz, welches, ein förmliches Reservoir für die Holzsubstanz, durch zähes Umhüllen der Holzfaser auch die Quantität der chromogenen Substanz relativ stark vermehrt. Tatsächlich kann man noch in mehrfach gewaschenem Holz das Vorhandensein von Harz durch die Storch-Morawski'sche Reaktion nachweisen. Im übrigen erwähnt schon v. Höhnel in seiner Arbeit über das Koniferin, daß die verholzten Zellmembranen ein außerordentliches Anziehungsvermögen zu gewissen in Lösung befindlichen Körpern besitzen und führt dieses Vermögen auf Flächenanziehung, wie bei der Holzkohle zurück. Das konstante Vorkommen fremder Körper in der verholzten Membran hat ja bekanntlich Wiesner[1] zuerst durch ihr Verhalten gegen Kaliumpermanganat gezeigt. Wie zähe diese Substanzen an den Membranen haften, beweist auch die oben erwähnte Tatsache, daß noch im ausgewaschenen Zellstoff, also nach mannigfachen, sehr energischen Operationen, sich der Geruch nach Vanillin bemerkbar macht. Wahrscheinlich stehen die in der Holzsubstanz gefundenen Körper auch in genetischem Zusammenhang mit dem Harz, indem von diesem vielleicht Atomgruppen zu deren Aufbau geliefert werden, oder indem jene in harzige Substanzen übergehen. Berichten doch z. B. Hlasiwetz und Barth[2] über die

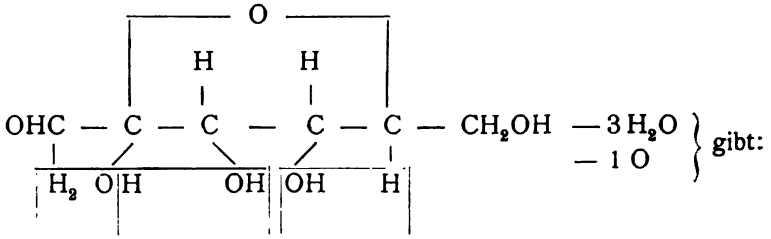
---

[1] Zerstörung der Hölzer und der Atmosphäre. Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wiss.. Wien, 49. Bd., I., 1864, p. 61.

[2] Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wiss., Wien, Bd. 52, II., p. 483.

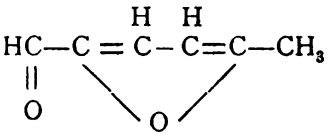
Synthese eines Harzes aus Benzaldehyd mittels Phosphorsäure, welches sich als identisch mit Benzoëharz erwies. Die Bischoff-Nastvogel'sche Formel für Sylvinsäure, aus der das Kolophonium im wesentlichen besteht, mit ihren Benzolkomplexen und doppelten Bindungen läßt diese Anschauung als durchaus möglich erscheinen. Ihre Verwandtschaft mit den aromatischen Verbindungen dokumentieren die Harze durch ihren Übergang in aromatische Kohlenwasserstoffe beim Destillieren mit Zinkstaub und durch die Bildung von Dioxy- und Trioxybenzolen durch Behandlung mit schmelzendem Kali.

Über die Entstehung der die Holzsubstanz bildenden Körper läßt sich heute schwerlich etwas aussagen, doch spricht sehr vieles dafür, daß sie der Zellulose entstammen. Für das Methylfurfurol wenigstens kann das heute mit einiger Bestimmtheit ausgesprochen werden, nachdem es Fenton und Gostling[1] gelungen ist, dasselbe in einfacher Weise aus der Zellulose selbst darzustellen. Die genannten Autoren behandelten Ketohexosen (Laevulose), Zellulose (Filtrierpapier) mit einer gesättigten ätherischen Lösung von Bromwasserstoff und erhielten so die Kristalle eines Körpers, welcher ammoniakalische Silberlösung sowie Fehling'sche Lösung reduzierte, die sonstigen Aldehydreaktionen zeigte und sich in Kalilauge mit tieforangeroter Farbe löste, mit Anilinacetat zuerst gelblich, dann dunkelorange färbte und sich als ein in der Methylgruppe bromiertes Methylfurfurol erwies, so wie ich es als Bestandteil der Holzsubstanz nachgewiesen habe. Die Verfasser leiten es von der Laevulose, für welche sie die Tollens'sche Laktonformel annehmen, in folgender Weise ab:



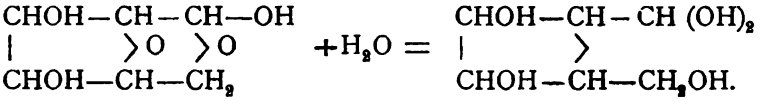
Laevulose

[1] Journal of chemical Society 1899, 423; 1901, 811.



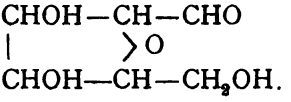
Methylfurfurol

Das Derivieren des Methylfurfurol aus der Zellulose hat man sich wohl nach Prof. A. Green (Leeds)[1] etwa in folgender Weise vorzustellen. Die nachstehende Formel für Zellulose als inneres Anhydrid der Glukose ergibt sich aus den Beziehungen der Oxyzellulose zur Isozuckersäure. (Tollens-Faber).

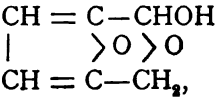


Zellulose

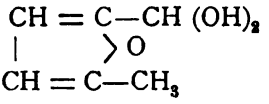
Dieses geht durch Wasserabspaltung über in:



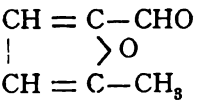
Dieses durch Hydratation in:



woraus durch Reduktion:



und nachfolgende Wasserabspaltung endlich



Methylfurfurol

entsteht.

---

[1] Zeitschr. f. Färberei und Textilchemie III., 6, 1904.

Da das Methylfurfurol einen wesentlichen Bestandteil der Holzsubstanz ausmacht, ist seine Herleitung und Entstehung aus der Zellulose von größter Wichtigkeit. Stärke und Dextrin geben kein oder nur sehr wenig Methylfurfurol nach den Untersuchungen von Fenton und Gostling, dagegen Zellulose 33%, so daß wohl der Schluß gerechtfertigt ist, daß die letztere, nicht aber Stärke und Dextrin die Gruppen enthalten, welche wie bei der Laevulose die Bildung von Methylfurfurol ermöglichen. Die Ansicht, welche aus physiologischen Gründen bisher vielfach gegolten hat, daß Zellulose gleichsam als Analogon der Stärke angenommen werden kann, wird durch das Vorgesagte erschüttert. Es darf nicht übersehen werden, daß vielmehr die Ketosen es sind, die im Pflanzenleben als Baumaterial für die Holzsubstanz eine hervorragende Rolle spielen. Ob das Vanillin, respektive das Glukosid, aus welchem es entstehen dürfte, das Koniferin, aus dem Zellstoff hervorgeht, ist noch fraglich. Wahrscheinlich sind dann auch noch andere Körper an seiner Bildung beteiligt. Daß eine Ringschließung im Sinne der aromatischen Verbindungen bei Zellulose möglich ist, zeigt die Entstehung von Brenzkatechin bei der trockenen Destillation derselben. Es wäre heute müßig diesbezügliche Formeln aufstellen zu wollen, doch sind nach dieser Richtung Untersuchungen im Gang.

Die Darstellung des Methylfurfurol aus der Zellulose und die Wahrscheinlichkeit, daß auch die übrigen der Holzsubstanz angehörigen Körper der Zellulose ihre Entstehung verdanken, ist eine neue Stütze für die wertvollen Wiesner'schen Reaktionen auf Holzsubstanz als Nachweis der Verholzung, denn es ist dann evident, daß die Komponenten der Holzsubstanz sich nur dort bilden können, wo das Vorhandensein von Zellulosemembran die Vorbedingung für ihre Bildung bietet.

Welche Rolle die Bestandteile der Holzsubstanz im Leben der Pflanze spielen, ob sie trotz ihrer geringen Menge von wesentlichem Einfluß auf die Festigkeit und Tragfähigkeit von Stamm und Ästen sind, oder ob sie, wie ja ihr chemischer Charakter nahelegt, eine desinfektorische Wirkung üben, bleibe hier unerörtert.

Die Mäule'sche Reaktion.

Eine Reaktion auf Holzsubstanz hat Mäule[1] angegeben. Dieser Autor behandelte Schnitte ungefähr 5 Minuten mit 1 prozentiger Kaliumpermanganatlösung und legte sie nach dem Abspülen in Wasser in verdünnte Salzsäure bis zum Verschwinden des gebildeten Braunsteins. Mit konzentriertem Ammoniak betupft (er hielt sie über eine offene Ammoniakflasche, so daß sie von den Dämpfen getroffen wurden), zeigte die verholzte Membran intensiv rotbraune Färbung. Der Umstand, daß mit Hydroxylamin nach Seliwanow behandeltes Holz die Reaktion trotzdem gab, während bekanntlich in diesem Falle die Phloroglucin-Salzsäurereaktion nicht mehr eintritt, ließ Mäule vermuten, daß seine Reaktion sich nicht auf den durch Phloroglucin nachweisbaren Körper der Holzsubstanz beziehen könne. Er zeigte ferner, daß er durch längere Einwirkung von Permanganat diesen Körper und mit ihm die Phloroglucinreaktion allmählich und schließlich vollständig zerstöre, während die Ammoniakreaktion umso intensiver wird. Es wurde späterhin konstatiert, daß nicht nur Permanganat, sondern auch Behandlung mit Chromsäure, Kaliumchlorat und Salpetersäure die Reaktion einleiten könne, jedoch die Anschauung, daß es sich hier um ganz neue Körper der Holzsubstanz handle, die jedenfalls verschieden seien von den die Phloroglucinreaktion bedingenden, blieb erhalten.

Mit der Mäule'schen und der Wiesner'schen Phloroglucinreaktion stellte nun F. C. v. Faber[2] vergleichende Versuche an. Er fand, daß bei den Nadeln von Pinus Mughus Scop. sich mit dem Phloroglucinreagens der Holzteil, das Verbindungsgewebe des doppelten Gefäßbündels, ferner die Verdickungsschichten der Epidermiszellen auf der nach innen liegenden Seite und schließlich, wenn auch nur ganz schwach, die Mesophyllwände und die in das Innere derselben einspringenden Zapfen rot färbten. Mit dem Mäule'schen Reagens trat die ent-

[1] Das Verhalten verholzter Membranen gegen $KMnO_4$, eine Holzreaktion, Fünfstück's Beiträge zur wissenschaftl. Botanik, Bd. IV (1900), p. 166.

[2] Zur Verholzungsfrage. Ber. d. Deutschen bot. Ges. XXII, 177 (1904).

sprechende Färbung bei allen genannten Teilen ein bis auf die Mesophyllwände und Zapfen, die ungefärbt blieben. Ähnlich waren die Versuche bei Boehmeria platyphylla. Daß die Mäulesche Reaktion dort auftritt, wo die Phloroglucinreaktion negatives Resultat gibt, scheint nicht sicher zu stehn. Faber kommt durch die beschriebenen Versuche zu dem Schluß, daß die Mäule'sche Reaktion zur Konstatierung von Verholzung verläßlicher sei als die Phloroglucinprobe, da erstere nie bei evidenter Verholzung versage, letztere aber auch dort noch auftrete, wo aus anatomischen Gründen Verholzung nicht anzunehmen sei, wie bei den parenchymartigen Mesophyllwänden von Pinus Mughus, oder den Bastfasern von Boehmeria, Fälle, in denen dann die Mäule'sche Reaktion negativ ausfalle.

Daß diese Schlüsse unberechtigt sind, liegt auf der Hand. Vor allem ist nicht einzusehen, warum die Substrate der beiden Reaktionen verschieden sein sollen. Das Permanganat oder andere Oxydanzien, mit denen die Mäule'sche Reaktion ausgeführt wird, gehören zu den stärkst oxydierenden Agenzien, die wir besitzen. Daß durch solche Mittel die Körper, welche nach meinen Untersuchungen die Holzsubstanz bilden, nicht angegriffen werden sollten, kann nicht wohl angenommen werden. Mit Hydroxylamin getränktes Holz gibt die Phloroglucinreaktion nicht mehr, da die wesentliche Aldehydgruppe in die Oximgruppe verwandelt ist. Durch die Wirkung von Oxydationsmitteln und Salzsäure wird sie jedenfalls gespalten, so daß die Ammoniakfärbung mit dem Umwandlungsprodukte eintreten kann.

Es ist das aber durchaus kein Beweis, daß wir es da mit einem andern Körper zu tun haben. Ebensowenig stichhältig ist der Beweis, daß die Mäule'sche Reaktion dann intensiv eintritt, wenn durch längere Einwirkung des Permanganats das Substrat der Phloroglucinprobe »zerstört« ist. Im Gegenteile, durch die längere Einwirkung des Oxydans wird es allmählich und schließlich vollständig oxydiert und die Oxydationsprodukte liefern dann die Ammoniakprobe. Was die Empfindlichkeit der beiden Proben anlangt, möchte ich auf Grund des Vorgesagten im Gegenteil behaupten, daß die Wiesner'sche die bei weitem genauere ist. Denn durch die Oxydation erfolgt eine teilweise

Zerspaltung des Moleküls und so Verminderung der farbgebenden Substanz. Ist die Holzsubstanz nun von vornherein nur in Spuren vorhanden, wie aus der schwachen Phloroglucinfärbung des Mesophylls bei den Nadeln von Pinus Mughus geschlossen werden darf, so bleibt offenbar nach der Einwirkung des Permanganats zu wenig Substanz für den Eintritt der Ammoniakfärbung zurück.

Meine diesbezüglichen Versuche haben noch kein abschließendes Resultat gezeitigt, doch konnte ich folgendes konstatieren:

Wenn man Vanillin mit einem geringen Überschusse einer einprozentigen Kaliumpermanganatlösung behandelt, hierauf Salzsäure bis zur Beendigung der Chlorentwicklung, respektive eintretenden Entfärbung oder schwach Gelbfärbung zusetzt und dann sehr vorsichtig unter fortwährender Kühlung und Zuhilfenahme eines roten Lackmuspapieres Ammoniak hinzufügt, bis die Lösung gerade anfängt alkalische Reaktion zu zeigen, so beobachtet man in diesem Moment einen plötzlichen Umschlag der fast farblosen Flüssigkeit nach Purpurrot. Diese Färbung bleibt, wenn ein geringer Ammoniaküberschuß angewendet wurde, unbegrenzt lange erhalten.

Der Versuch in derselben Anordnung mit Methylfurfurol angestellt, gibt einen ganz ähnlichen Effekt, nur muß die entstehende Färbung mehr braunrot genannt werden. In beiden Fällen bildet sich ein Niederschlag von Manganoxydhydrat, der abfiltriert werden muß.

Koniferin liefert mit Kaliumpermanganat, ganz nach Vorschrift Tiemanns[1] für die Darstellung von Vanillinsäure behandelt, sofort einen voluminösen Niederschlag von Braunstein. Auf Zugabe von Salzsäure treten dieselben Erscheinungen auf wie in den vorgenannten Fällen, beim Kochen wird die Lösung hellgelb und nimmt mit Ammoniak eine purpurrote Farbe an.

Brenzkatechin wird durch einprozentiges Permanganat kaum verändert und gibt mit Ammoniak auch keine Färbung.

[1] Ber. d. Deutschen chem. Ges. Bd. VIII, 512.

Die nach meinem Verfahren aus Holz gewonnene »Holzsubstanz« gibt, analog behandelt, mit Ammoniak ganz ähnliche Reaktion wie Vanillin und Koniferin.

Es muß erwähnt werden, daß die Farben im Kolben allerdings oft anders nuanciert sind, als sie sich auf den Schnitten präsentieren, doch kann ich diesbezüglich nur auf meine früheren Bemerkungen über die Unzuverlässigkeit von Identifizierungen mittels Farbenreaktionen verweisen. Es ist auch nicht ausgeschlossen, daß wenigstens bei der Ausführung der Versuche mit Permanganat das durch Ammoniak gefällte Manganoxydhydrat die Farbe der Schnitte nach Braun hinüberzuspielen vermag.

Die angegebenen Vorversuche sollen hier überhaupt nur einfach registriert werden; Schlußfolgerungen können erst nach Durchführung eingehenderer Versuche gemacht werden.

Die Resultate der vorliegenden Arbeit sind, in Kürze zusammengefaßt, folgende:

1. Die von Wiesner entdeckten Reaktionen auf Holzsubstanz, nämlich die Gelbfärbung mit Anilinsalzen und Rotfärbung mit Phloroglucin-Salzsäure, sowie die Färbungen mittels andrer Phenole sind Färbungen, welche die genannten Körper durch Zusammentreten mit den Bestandteilen der Holzsubstanz bilden, wobei die Salzsäure vermittelnd wirkt.

2. Die Holzsubstanz ist nach meinen Untersuchungen kein chemisches Individuum, sondern besteht vornehmlich aus Vanillin, Methylfurfurol und Brenzkatechin, ferner Koniferin, welche zum Teil mit der Zellulose der Membran in ätherartiger Bindung stehn, zum Teil im Harz aufgenommen sind und zum geringsten Teile frei sich in der Membran finden.

3. Die ätherartige Bindung ist durch Hydrolyse mittels verdünnter Säuren oder Alkalien zu lösen. Da aber durch dieses Verfahren Furfurol aus den Pentosen des Holzes gebildet und durch die harzartigen Verbindungen dieses Produktes die Holzsubstanz derart eingehüllt wird, daß eine Reinigung unmöglich erscheint, mußte ein Verfahren verwendet werden, welches diese Übelstände größtenteils vermeidet. Dieses wurde in der Anwendung von Wasser bei 180° im geschlossenen, luft-

leeren Raum oder in der Behandlung des Holzes mit dem elektrischen Strom in der Wärme gefunden.

4. Das Auftreten kleiner Mengen von Koniferin, welche nach Tiemann und Haarmann, ferner v. Höhnel im Holz vorkommen und die Ursache der blauen Färbung mit Phenol-Salzsäure-chlorsaurem Kali bilden, konnte mit großer Wahrscheinlichkeit bestätigt werden.

5. Das Vanillin konnte auch in der Sulfitablauge der Zellulosefabrikation nachgewiesen werden.

6. Die Grünfärbung des Holzes mit konzentrierter Salzsäure (oder besser Bromwasserstoffsäure) ist höchstwahrscheinlich dem Methylfurfurol in Verbindung mit dem Koniferin zuzuschreiben.

7. Die Intensität der Färbungen mit den Holzreagenzien, auch wenn nur die geringsten Spuren von Holzsubstanz vorhanden sind, erklärt sich einerseits aus der Emfindlichkeit der Phenolfarbstoffe überhaupt, andrerseits aus der außerordentlich feinen Verteilung dieser Substanzen durch das Harz, schließlich aus der Fähigkeit der Zellulose, eingedrungene Substanzen mit äußerster Zähigkeit festzuhalten.

8. Die mittlere Methylzahl der Holzsubstanz ist 48.

9. Die Möglichkeit einfacher Darstellung von Methylfurfurol und Brenzkatechin aus der Zellulose sowie der Umstand, daß nichts gegen die gleiche Provenienz auch des Vanillin in der verholzten Membran spricht, machen die Entstehung der Holzsubstanzen aus der Zellulose sehr wahrscheinlich. Die Wiesner'schen Reaktionen sind somit untrügliche Kennzeichen für Verholzung.

10. Der Begriff »Hadromal« als Bezeichnung des chromogenen Körpers der Holzsubstanz ist als Individualbegriff zu streichen und wäre höchstens als Kollektivname für die von mir konstatierten Bestandteile der Holzsubstanz: Vanillin, Methylfurfurol, Brenzkatechin aufzufassen.

11. Die sogenannte Mäule'sche Reaktion auf Holzsubstanz bezieht sich, soweit die Untersuchung bis heute geführt wurde, auf dieselben Körper, die auch mit den Wiesner'schen Reagenzien in Aktion treten.

Zur Chemie der Sellerie (Apium graveolens)

(I. Mitteilung)

von

Max Bamberger und **Anton Landsiedl.**

Aus dem Laboratorium für allgemeine Chemie an der k. k. technischen Hochschule in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 30. Juni 1904.)

Die Selleriepflanze sowie einzelne Teile derselben waren bereits wiederholt Gegenstand chemischer Untersuchung. So fanden Hübner[1] und Payen[2] in der Wurzel verschiedener Selleriesorten und Vogel[3] im Safte der Blätter Mannit, über dessen Menge der letztgenannte Forscher die folgenden Angaben macht: 100 Pfund Kraut gaben bei Auspressen 30 Pfund Saft, aus welchem mehr als 1 Pfund Mannit erhalten wurde. Tietzmann[4] analysierte den Samen. Lampadius[5] untersuchte das Verhalten des beim Anschneiden aufgeschossener Selleriepflanzen ausfließenden Saftes gegen verschiedene Reagentien, ohne jedoch irgend eine organische Verbindung daraus zu isolieren und gibt die Analyse der Asche desselben. Richardson[6] und Herapath[7] geben quantitative Analysen der Asche von ganzen Pflanzen. Braconnot[8] konstatierte das Vorhandensein

[1] Trommsdorff, Neues Journ. Pharm., IV (1820). *1*, 308.
[2] Ann. chim. phys., [2] *55* (1833), 206.
[3] Schweigger, Journ., *37* (1823), 365.
[4] Taschenb. für Scheidekünstler und Apotheker, 1821.
[5] Journ. prakt. Chem., *9* (1836), 143.
[6] Ann. Chem. Pharm., *67* (1848) im Anhang.
[7] Journ. prakt. Chem., *47* (1849), 382.
[8] Ann. chim. phys., [3], *9* (1843), 250.

von Apiïn in den Stengeln und Blättern. Reinsch[1] unterwarf die wässerige Abkochung der Wurzel der Dialyse und erhielt hiebei auf kurzem Wege verhältnismäßig reinen Mannit, so daß er glaubt, dieses Verfahren zur quantitativen Bestimmung desselben empfehlen zu können. W. Dahlen[2] endlich analysierte die Sellerie für die Zwecke der Nahrungsmittelchemie und weist auf den ziemlich beträchtlichen Stärkegehalt der Wurzelknollen hin. Auch das im Samen sowie in den übrigen Teilen der Pflanze enthaltene ätherische Öl war bereits Gegenstand der Untersuchung.[3]

Die physiologischen Wirkungen, welche der Selleriewurzel vielfach zugeschrieben werden, veranlaßten uns, dieselbe neuerdings zur Untersuchung heranzuziehen und es gelang uns, hiebei als ständige Bestandteile derselben neben Mannit Asparagin und Tyrosin nachzuweisen. Dabei verfuhren wir wie folgt.

Die in Scheiben geschnittenen, frischen Wurzelknollen wurden in vorher auf zirka 75° C. erwärmtes, destilliertes Wasser eingetragen, damit kurze Zeit gekocht, hierauf koliert und abgepreßt und das so erhaltene hellbraungelbe, schwach sauer reagierende Extrakt bei gelinder Wärme auf dem Wasserbade auf ungefähr ein Drittel konzentriert. Eine Probe desselben ergab beim Ausschütteln mit Äther eine geringe Menge eines dickflüssigen, bräunlichen, intensiv nach Sellerie riechenden Öles, in welchem sich beim Stehen einige farblose, nadelförmige Kriställchen bildeten. Die ganze übrige Menge des Extraktes wurde mit Bleiessig in geringem Überschuß gefällt und der Niederschlag nach etwa 24stündigem Stehen abfiltriert. Das hellgelbe Filtrat wurde nunmehr mit Merkurinitrat versetzt und die reichliche, weiße, flockige Fällung nach kurzem Stehen von der darüberstehenden Flüssigkeit (*F*) getrennt, durch Aufschlämmen in Wasser gewaschen, hierauf in Wasser suspendiert und unter gelindem Ermärmen mit Schwefelwasserstoff behandelt. Die nach kurzem Digerieren auf dem Wasserbade vom

[1] Chem. Zentr., 1863, 828.

[2] Landwirtschaftl. Jahrb., 1874, 321, 723; 1875, 613.

[3] Bericht von Schimmel und Komp., 1892, 35; 1895, 59; Ciamician und Silber (Berl. Ber., *30*, 492, 501, 1419, 1424, 1427).

Schwefelwasserstoffniederschlage getrennte Lösung wurde zur Entfernung des Schwefelwasserstoffes im Vakuum einige Zeit gelinde erwärmt und sodann unter Zusatz von Ammoniak auf dem Wasserbade bei zirka 50° C. zum dünnen Sirup eingedampft. Aus demselben schieden sich beim Stehen bald schöne, glänzende, nur wenig gelb gefärbte Kristalle in ziemlicher Menge ab, die durch Umkristallisieren aus ammoniakhaltigem Weingeist leicht vollkommen farblos erhalten werden konnten. Dieselben bräunten sich beim Erhitzen auf dem Platinbleche unter Abgabe von Ammoniak und schmolzen unter Aufblähen und Schwärzung. Vorsichtig erhitzt begannen dieselben gegen 140° C. Ammoniak abzugeben und bei 210° C. sich deutlich zu bräunen.

Bei der Elementaranalyse lieferte die bei 123° getrocknete Substanz die folgenden Zahlenwerte:

0·2980 *g* Substanz gaben 0·3963 *g* Kohlensäure und 0·1615 *g* Wasser.

0·2370 *g* Substanz gaben bei 14° C. und 740 *mm* 43·7 *cm*³ Stickstoff.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_4H_8N_2O_8)$
C	36·27	36·33
H.....	6·02	6·06
N.....	21·39	21·21

Zur weiteren Identifizierung wurde durch Kochen der wässerigen Lösung der Substanz mit frisch gefälltem Kupferoxydhydrat die hellblaue kristallinische Kupferverbindung dargestellt, welche bei der Analyse das folgende Resultat ergab:

0·2517 *g* der bei 132° getrockneten Substanz gaben 0·0617 *g* Kupferoxyd.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_4H_7N_2O_8)_2Cu$
Cu.....	19·58	19·5

Die Kristalle waren also Asparagin.

Da wir in verschiedenen Proben von Sellerie immer eine nahezu gleich große Menge dieses Körpers erhielten, bestimmten wir denselben auch quantitativ. Zu diesem Zwecke wurden die zerkleinerten Wurzelknollen in dem von dem einen von uns konstruierten Extraktionsapparate [1] mit Wasser heiß extrahiert und der klare, goldgelbe Extrakt im wesentlichen wie oben angegeben weiter behandelt. Derart wurden aus 62 *g* frischem Ausgangsmaterial 0·3 *g* Asparagin erhalten.

Das einen Überschuß von Merkurinitrat enthaltende Filtrat *F* setzt bei längerem Stehen einen weißen bis gelblichen Niederschlag ab, der gewaschen, in Wasser suspendiert und warm mit Schwefelwasserstoff behandelt wurde. Das nach kurzem Digerieren heiß vom Schwefelwasserstoffniederschlag erhaltene Filtrat wurde unter Zusatz von Ammoniak auf dem Wasserbade bei gelinder Wärme konzentriert und schied hiebei schmutzigweiße krümlige Krusten ab. Diese wurden durch Absaugen von der Mutterlauge getrennt, mit wenig kaltem Wasser gewaschen, in heißem Wasser aufgenommen und die Lösung bis zur beginnenden Trübung mit absolutem Alkohol versetzt. Beim Erkalten gestand dieselbe zu einem Brei langer, haarförmiger, zu Garben vereinigter weißer Nadeln, die abgesaugt und mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen wurden, wobei das Ganze zu einem dichten, seideglänzenden Filz zusammenfiel. Beim Erhitzen schmolz die durch Umkristallisieren aus ammoniakhältigem Weingeist weiter gereinigte Substanz unter Bräunung und Entwicklung eines an verbranntes Horn erinnernden Geruches. Dieselbe erwies sich als stickstoffhältig und gab scharf die Hofmann'sche, Piria'sche und Scherer'sche Tyrosinreaktion. Da die uns zu Gebote stehende Menge derselben für eine Elementaranalyse nicht ausreichte, stellten wir durch Eintragen von frisch gefälltem Kupferoxydhydrat in die heiße wässerige Lösung die in schönen dunkelblauen Nadeln kristallisierende Kupferverbindung dar, die bei der Analyse folgendes Ergebnis lieferte:

[1] Chemikerzeitung, *26*, 275.

0·0422 *g* der bei 105° getrockneten Substanz gaben 0·0078 *g* Kupferoxyd.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_9H_{10}NO_3)_2Cu$
Cu.....	14·8	15·0

Die Substanz ist somit zweifellos Tyrosin. Die Menge, in welcher dieselbe aus verschiedenen Proben frischer Wurzeln erhalten wurde, war immer nur eine geringe. Läßt man bei der Fällung des Asparagins den Niederschlag einige Zeit mit der überstehenden Flüssigkeit in Berührung, so geht das Tyrosin mehr oder weniger vollständig in den Niederschlag. Aus den braunen Mutterlaugen vom Asparagin, die bei weiterer Konzentration noch etwas von diesem auskristallisieren lassen, gewinnt man noch einen restlichen Anteil desselben, wenn man wieder mit Bleiessig fällt und das Filtrat von dem sehr starken Bleiniederschlag mit Schwefelwasserstoff behandelt, filtriert und eindampft.

Konzentriert man das wässerige Extrakt der Sellerie-wurzel bei gelinder Wärme und fällt denselben noch warm mit zirka 4 Volumen absoluten Alkohol, so erhält man einen dicken, schleimigflockigen, asparaginhältigen Niederschlag und aus dem nach kurzem Stehen davon getrennten, noch warmen goldgelben Filtrat scheiden sich in der Kälte nach und nach reichliche Mengen von nur wenig gelb gefärbtem, aber mit etwas Asparagin gemengtem Mannit in schönen, nadelförmigen Kristallen aus.

Zu bemerken wäre noch, daß Leucin, dessen Vorhandensein nach dem des Tyrosins vermutet werden durfte, in den von uns untersuchten Wurzelproben nicht nachgewiesen werden konnte.

Über das Aldol des synthetischen Isopropylacetaldehydes

von

J. Rainer.

Aus dem chemischen Laboratorium des Hofrates Prof. Ad. Lieben an der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 30. Juni 1904.)

Schon vor Jahren waren Arbeiten erschienen über ein eigentümliches Polymeres des Valeraldehydes aus Amylalkohol. So hatte Borodin (Berl. Ber., *5*, 481; *6*, 983) durch Kondensation mit festem Kali eine dicke, zähe Flüssigkeit erhalten, die, über Sodalösung aufbewahrt, Kristalle abschied. Bruylants (Berl. Ber., *8*, 414) hatte gelegentlich beim Aufbewahren von Valeraldehyd über trockener Pottasche eine kristallinische Masse erhalten. Gäß und Hell (Berl. Ber., *8*, 369) haben auch über ein dickes, zähes Kondensationsprodukt des Valeraldehydes berichtet. L. Kohn hatte nun, um die Widersprüche zu beseitigen, vor einigen Jahren[1] die Einwirkung verschiedener Agentien auf den genannten Aldehyd untersucht und den dicken, zähen Körper, den er dabei erhielt, als Aldol gekennzeichnet und beschrieben. Doch hat er ebenso, wie alle vor ihm, kein reines Ausgangsprodukt in Anwendung gezogen. Sie alle hatten den durch Oxydation des käuflichen Amylalkohols dargestellten Aldehyd in Händen. Dieser Amylalkohol ist aber ständig mit Isomeren gemengt, die durch Destillation sich nicht trennen lassen; und wenn auch die Polarisationsebene nur wenig oder gar nicht gedreht wird, so ist das kein Kriterium für die Reinheit, denn die optisch aktiven Amylalkohole können auch in racemischer Form vorliegen und sich dadurch der Beobachtung entziehen.

---

[1] Monatshefte XVII. 141, XVIII. 203.

Herr Hofrat Lieben machte es mir nun zur Aufgabe, die Ergebnisse bei Anwendung von synthetischem Isopropylacetaldehyd zu prüfen.

Diesen Aldehyd stellte ich mir zuerst durch trockene Destillation von valeriansaurem und ameisensaurem Kalk dar. Die Valeriansäure wurde dazu aus Isopropylmalonsäureester gewonnen. Die Ausbeute betrug dabei 10 bis 15%. Doch wurde ich bald auf eine andere Art der Darstellung gelenkt.

Grignard (Ann. d. Ch. et Ph., 1901) hatte gefunden, daß durch Einwirkung von Magnesium auf Halogenalkyle bei Gegenwart von Äther sich Magnesiumhalogenalkyl bildet. Tissier hatte nun (Comptes Rendus, Bd. 134, p. 107/108) darauf Formaldehyd einwirken lassen. Dieses addiert sich, wie er fand und bildet ein Produkt, das, mit Wasser zusammengebracht, den nächst höheren Alkohol liefert.

Die Versuche, die ich daraufhin im Verein mit Lichtenstern und Ehrenfreund machte, fielen derart günstig aus, daß ich mir nur mehr auf diese Weise den Isobutylcarbinol und daraus durch Oxydation den zugehörigen Aldehyd erzeugte. Um den genannten Aldehyd zu erhalten, wurde vom Isobutylbromid, das von Kahlbaum bezogen war, ausgegangen. Für dieses stellen sich die Reaktionen folgendermaßen:

$$(CH_3)_2 : CH.CH_2Br + Mg = (CH_3)_2 : CH.CH_2MgBr$$

$$(CH_3)_2 : CH.CH_2MgBr + HCOH = (CH_3)_2 : CH.CH_2.C\begin{cases} OMgBr \\ H \\ H \end{cases}$$

$$(CH_3)_2 : CH.CH_2.C\begin{cases} OMgBr \\ H \\ H \end{cases} + H_2O =$$

$$= (CH_3)_2 : CH.CH_2.CH_2OH + Mg\begin{cases} OH \\ Br. \end{cases}$$

Da zum Gelingen der Reaktion völlig alkohol- und wasserfreier Äther benötigt wird, wurde der käufliche zehnmal mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und über Phosphorpentoxyd abdestilliert. Weiters ist auch die Menge desselben maßgebend, denn je mehr Äther, desto mehr und

besser wird das Magnesium verbraucht. Auf 1 *kg* Isobutylbromid werden etwa $2^1/_2$ bis 3 *l* Äther benötigt. Zur Darstellung geht man nun am besten folgendermaßen vor: In einen Kolben, den die Flüssigkeit zur Hälfte füllt, bringt man sehr grob zerstückeltes, gereinigtes Magnesiumband in der berechneten Menge ein. Derselbe wird mit möglichst weitem Kugelkühler und mit Tropftrichter versehen, der Kork mit Wasserglas gedichtet. Alles muß peinlich trocken sein. Der Kühler wird durch ein Chlorcalciumrohr oben geschlossen. Man bringt nun auf das Magnesium ein Gemisch von gleichen Teilen Äther und Bromid, so daß abwechselnd gleiche Mengen des Gemisches und reinen Äthers zufließen gelassen werden. Nach der ersten Portion, etwa 100 cm^3, muß etwas gewartet werden, denn die Einwirkung geschieht nicht sofort. Erst allmählich beginnt die Flüssigkeit sich zu trüben, weiße Flocken bilden sich, am Magnesium treten Bläschen auf, bis plötzlich lebhaftes Aufsieden eintritt. Die Reaktion wird nun so stürmisch, daß sich der Äther im Kühler zu stauen beginnt. Es hat sich herausgestellt, daß es nicht gut ist, da das Reaktionsgemisch zu kühlen. Man soll es womöglich vermeiden und den Äther durch Bespritzen der oberen Kolbenhälfte mit Wasser zur Kondensation bringen, denn je heftiger die Reaktion, um so vollständiger wird das Magnesium verbraucht, was für die Ausbeute sehr von Belang ist. Wenn die Reaktion sich soweit gemäßigt hat, daß der Äther nicht mehr zum Sieden kommt, erwärmt man noch einige Stunden auf dem Wasserbade und trägt dann festes Trioxymethylen in der berechneten Menge ein. Anfangs ist auch hier die Reaktion ziemlich heftig. Man erwärmt nun 2 Tage auf dem Wasserbade, destilliert dann einen Teil des Äthers ab und erwärmt noch einen Tag, wobei der Rest des Trioxymethylens in Lösung geht. Das Produkt ist eine schmutzige zähe Flüssigkeit oder auch fest, wenn zu viel Äther abdestilliert wurde. Man gießt nun diese konzentrierte ätherische Lösung auf Eis, wobei unter Aufsieden des Äthers der Amylalkohol sich abscheidet. Das basische Magnesiumbromid wird durch Schwefelsäure in Lösung gebracht. Man hebt die schwimmende Schicht ab, äthert die wässerige Lösung aus und kann nun so durch öfteres Fraktionieren den

Alkohol erhalten. Sein Siedepunkt stimmt mit den vorliegenden Angaben überein; er ist 131° C.

Zur Verarbeitung wurde die Fraktion von 125 bis 135° C. verwendet. Der Aldehyd wurde nach der Lieben'schen Oxydationsmethode dargestellt. Sein Siedepunkt stimmt mit dem von Cihlar gefundenen überein. Für die Kondensationen wurde der von 90 bis 95° übergehende Anteil in Betracht gezogen. Die Ausbeute an Alkohol betrug 50% der aus dem Bromid berechneten Menge, die an Aldehyd 50 bis 55% der aus dem Alkohol berechneten Menge.

Das Aldol.

20 *g* des so gewonnenen Aldehydes wurden mit gleichem Volumen gesättigter Pottaschelösung versetzt, 4 Wochen stehen gelassen und dann einige Tage geschüttelt. Die Flüssigkeit hatte sich fast gar nicht kontrahiert und den Geruch nicht verändert. Sie wurde von der Pottaschelösung getrennt, gewaschen, getrocknet und im Vakuum destilliert. Bei 18 *mm* Druck ging zuerst der größte Teil bei ganz niederer Temperatur über; es war der unberührt gebliebene Aldehyd. Nach einem kleinen Anteil bei 80 bis 90° C. ging der Rest bei 110 bis 120° über, ohne Höhersiedendes im Kolben zu hinterlassen. Die Fraktion 80 bis 90° war, nach der Lage des Siedepunktes, nach dem Geruch und nach der Bromaddition zu schließen, der ungesättigte Aldehyd $C_{10}H_{18}O$, der bei der Einwirkung von Pottasche auf den Isopropylacetaldehyd bei höherer Temperatur fast ausschließlich entsteht. Kohn gibt seinen Siedepunkt zu 86° C. bei 20 *mm* Druck an. Auch er, wie alle andern vor ihm hatten ihn immer bei Kondensationsversuchen nebenbei erhalten. Die Fraktion 110 bis 120° aber mußte das Aldol sein, wenn Kohn den Siedepunkt desselben, 120° bei 18 *mm* Druck, richtig angegeben hatte. Eine Analyse, für die die Substanz eben hinreichte, bestätigte die Vermutung.

0·1453 *g* Substanz gaben 0·3699 *g* CO_2 und 0·1510 *g* H_2O.

In 100 Teilen:	Gefunden	Berechnet auf Aldol $C_{10}H_{20}O_2$
C.....	69·43	69·68
H.....	11·55	11·73

Daß nicht der ganze Aldehyd in Reaktion getreten war, lag an der tiefen Temperatur, bei der kondensiert wurde, die höchstens 10° betrug. Das Aldol war dickflüssig und setzte nach längerer Zeit feine Nadeln ab. Es schien also Kristallform zu besitzen, was durch den folgenden Kondensationsversuch bestätigt wurde.

Derselbe wurde mit Kali unternommen. Doch wirkte festes Kali weder bei 0°, wie Borodin, noch bei gewöhnlicher Temperatur ein, wie Kohn behauptet. Selbst bei höherer Temperatur fand keine Kondensation statt. Erst wie einige Tropfen Wasser hinzugefügt wurden, wobei die Erwärmung, die auftrat, durch Kühlung hintangehalten wurde, trat allmählich Kontraktion ein. Die Flüssigkeit wurde dabei immer dicker, bis schließlich Kristalle sich abschieden und die ursprüngliche Flüssigkeit sich als Kristallbrei darstellte. Wie sich herausstellte, geht man dabei am besten folgendermaßen vor: Der Aldehyd wird mit wenig Wasser versetzt und festes Kali — auf 20 *g* Aldehyd 1 *g* KOH — nach und nach eingetragen. Jedesmal erwärmt sich die Flüssigkeit und es muß daher entsprechend gekühlt werden, denn ein zu starkes Abkühlen kann die Kondensation ganz verhindern. Das Temperaturoptimum liegt bei 20 bis 25° C. Steigt die Temperatur über 30°, so entsteht schon fast nur mehr ungesättigtes Aldehyd. Die Masse wird dabei immer dicker, bis schließlich Kristalle abgeschieden werden. Man nimmt in Äther auf, fügt Wasser hinzu und leitet CO_2 ein. Die ätherische Lösung wird dann isoliert, mit Wasser gut gewaschen und mit geglühtem Natriumsulfat getrocknet. Nach Verdunsten des Äthers schießen schöne Kristalle an, die aber in ziemlich viel Flüssigkeit eingebettet sind. Dieselbe wird an der Pumpe abgesaugt und die Kristalle zwischen Filtrierpapier gut abgepreßt. Diese abgesaugte Flüssigkeit ist, wie konstatiert werden konnte, eine Lösung von Aldol in einem Gemenge von ungesättigtem Aldehyd und wenig Valeraldehyd.

Die Kristalle sind zarte, weiße, seidenglänzende Nadeln von schwachem angenehmen Geruch und besitzen die Zusammensetzung des Aldols.

I. 0·152 *g* Substanz gaben 0·3882 *g* CO_2 und 0·1566 *g* H_2O.

II. 0·1792 *g* Substanz gaben 0·4572 *g* CO_2 und 0·1837 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet auf $C_{10}H_{20}O_2$
	I.	II.	
C.....	69·65	69·59	69·68
H.....	11·45	11·39	11·62

Mehrfach umkristallisiert schmolz der Körper bei 83 bis 84° C., was mit dem Schmelzpunkt, den Bruylants bei seinen Kristallen fand, sehr gut stimmt. Auch der Schmelzpunkt, den Borodin für sein Produkt fand, nämlich 70° C., dürfte nur durch Verunreinigungen so herabgedrückt sein. In Wasser ist das Aldol gar nicht löslich, aber sehr gut in Äther, Chloroform, Benzol, weniger in Alkohol, besonders wenn er nicht absolut ist.

Molekulargewichtsbestimmungen gaben folgende Werte:

Kryoskopisch in Benzol = 12·09 *g*.

Substanz	Depression	Molekulargewicht
0·0478	0·72	276
0·0952	0·136	290
0·1398	0·194	296

Ebullioskopisch in Benzol = 17·04 *g*.

Substanz	Elevation	Molekulargewicht
0·1187	0·08	227
0·2617	0·17	236
0·4361	0·28	240

Ebullioskopisch in Chloroform = 23·79 *g*.

Substanz	Elevation	Molekulargewicht
0·1711	0·155	166
0·3181	0·295	162
0·4846	0·425	169

Molekulargewicht berechnet auf $C_{10}H_{20}O_2$ einfach 172, doppelt 344.

Die Bestimmungen in Benzol geben Mittelwerte zwischen einfachen und Doppelmolekeln und zeigen, daß in siedendem Lösungsmittel die Doppelmolekeln zur Hälfte, in gefrierendem zu einem Viertel in einfache zerfallen sind. Daß die Bestimmung in Chloroform einfache Werte liefert, liegt in der Natur des Lösungsmittels.

Eine Siedepunktsbestimmung des Aldols ergab bei 9 *mm* Druck 110° C. und zeigte, daß es sich auch öfters vollständig unzersetzt destillieren läßt, entgegen der Behauptung L. Kohn's, der einen mehr oder minder großen Zerfall in Valeraldehyd konstatierte. Ja selbst bei gewöhnlichem Drucke geht es beiläufig zur Hälfte unzersetzt über, während der übrige Teil unter Wasserabspaltung ungesättigten Aldehyd liefert. Die Dämpfe besitzen da eine Temperatur von 200° C. Interessant ist dabei, daß auf letztere Weise destilliertes Aldol schon einige Minuten nachher im Kühlrohr und der Vorlage Kristalle anzusetzen beginnt, während im Vakuum übergegangenes ölig ist, dann immer zäher wird, aber erst nach langem Stehen an der Luft farblose, derbe Kristallsäulen abscheidet, worauf es besonders bei Umrühren bald ganz erstarrt. Selbst Einimpfen von Kristallen bringt frisch im Vakuum übergegangenes Aldol nicht zum Erstarren; sie gehen einfach in Lösung. Auch Wurtz hat bei seinem Acetaldol ähnliche Erscheinungen beobachtet.

Was die Haltbarkeit anbelangt, so kann das Aldol, wenn es frei von anhaftenden Verunreinigungen ist, unbegrenzt an der Luft aufbewahrt werden. Ist es aber noch feucht von anhängendem $C_{10}H_{18}O$, so nimmt es rasch einen sauren Geruch an, backt zusammen und geht in eine saure Flüssigkeit über, die den Aldehyd $C_{10}H_{18}O$ und seine Säure enthält. Im Vakuum über Schwefelsäure aufbewahrt, zerfließt es ebenso. Alkalien haben die gleiche Wirkung, weshalb auch die Kondensation mit Kali rechtzeitig unterbrochen werden muß, soll die Ausbeute nicht leiden. Ich erhielt immer eine 30prozentige Ausbeute.

Deutet schon dieses Verhalten auf eine Konstitution:

$$(CH_3)_2 : CH . CH_2 . CHOH . CH . CH . (CH_3)_2$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad |$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad C \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown H, \end{matrix}$$

so konnten noch andere Anhaltspunkte gefunden werden, die ich hiemit anführe.

Oximierung.

Aldol wurde in einer alkoholischen Lösung von Hydroxylamin, welche durch genaues Sättigen der berechneten Menge des Chlorhydrates mit Soda hergestellt worden war, gelöst, 12 Stunden stehen gelassen und 4 bis 5 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Der Alkohol wurde abdestilliert, der etwas gelbliche Rückstand in Äther aufgenommen und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach Verdunsten des Äthers hinterblieb eine zähe Flüssigkeit, die ohne Vorlauf unter 14 *mm* Druck bei 157° C. überging und sofort im Kühlrohr zu einer zähen Masse sich kondensierte. Sie war etwas gelblich gefärbt und hatte einen schwachen unangenehmen Geruch. Die Analyse zeigte, daß es das Oxim des Aldols war.

0·1728 *g* Substanz gaben 0·3715 *g* CO_2 und 0·1705 *g* H_2O.
0·150 *g* Substanz gaben bei 743 *mm* Barometerstand und 19° C. 10·3 cm^3 N.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet auf $C_{10}H_{21}NO_2$
C	63·89	64·1
H	10·96	11·2
N	7·73	7·49

Zur Kristallisation konnte die Masse nicht gebracht werden. Gegenüber dem Aldol tritt die Zersetzung bei öfterem Destillieren im Vakuum hervor. Schon beim zweiten Male liegt der Siedepunkt tiefer, das Destillat ist dünnflüssiger und ein scharfer Oximgeruch verspürbar. Es bildet sich eben, was auch Kohn fand, das Oxim des ungesättigten Aldehydes, das

eine bewegliche Flüssigkeit vorstellt. Aus diesem Grunde wurde Abstand genommen, das Nitril darzustellen, weil ja mit Sicherheit anzunehmen ist, daß dabei unter Wasserabspaltung die ungesättigten Produkte entstehen würden.

Ich versuchte nun, durch Reaktion zum Glykol zu gelangen, doch schlugen alle diese Versuche fehl.

Reduktionsversuche.

Da das Aldol in Wasser nicht löslich ist, wurde es in Alkohol gelöst und soviel Wasser zugesetzt, daß sich die Lösung eben trübte. Dazu wurde nun Aluminiumamalgam in fünffachem Überschuß eingetragen. Das Amalgam hatte ich durch Behandeln der mit Kali gewaschenen Aluminiumblechstreifen mit metallischem Quecksilber hergestellt. Nach etwa 8 Tagen war das Aluminium verzehrt. Es wurde nun vom abgeschiedenen Hydroxyd abgesaugt, dasselbe mit heißem Alkohol gewaschen und der Alkohol verdampft. Das zurückgebliebene Öl, der Destillation unterworfen, ging ohne Vorlauf bei 13 *mm* Druck von 110 bis 120° über. Es reduzierte ammoniakalische Silberlösung und zeigte sich nach der Analyse als unverändertes Aldol.

0·1357 *g* Substanz gaben 0·3457 *g* CO_2 und 0·1423 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet auf Aldol	Berechnet auf Glykol
C.....	69·48	69·68	68·97
H.....	11·65	11·73	12·6

Zweiter Versuch. Feingepulvertes dreiprozentiges Natriumamalgam wurde in zehnfachem Überschuß in eine wässerig alkoholische Lösung von Aldol eingetragen und durch einen kräftigen Strom CO_2 das entstehende Alkali neutral gehalten. Die Lösung des Natriums erfolgte ziemlich rasch. Nach etwa 2 Tagen hatte das Amalgam aufgehört einzuwirken. Es wurde nun vom abgeschiedenen Bicarbonat abfiltriert, die Lösung mit Schwefelsäure genau saturiert. Der Alkohol wurde abdestilliert, der Rückstand in Äther aufgenommen, getrocknet

und der nach Verdampfen des Äthers hinterbliebene Rückstand destilliert. Bei 10 *mm* Druck ging von 110 bis 114° ein Teil über, der als Aldol angesehen wurde. Das Thermometer stieg nun bis 125° C. Die Fraktion von 120 bis 125° hätte möglicherweise das Glykol sein können und wurde deshalb verbrannt.

0·185 *g* Substanz gaben 0·4715 *g* CO_2 und 0·1932 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet auf Aldol	Berechnet auf Glykol
C.....	69·51	69·68	68·97
H.....	11·6	11·73	12·6

Außerdem reduzierte diese Fraktion Silbernitratlösung ebenso wie das Aldol, wonach also kein Zweifel bestehen konnte, daß sie nur durch Überhitzung höher übergegangenes Aldol war.

Dritter Versuch. Da die Reduktion mit Natriumamalgam resultatlos verlief, wurde ein Versuch mit Natrium unternommen, bei sorgfältiger Neutralisation mit Schwefelsäure. In die alkoholische Aldollösung wurden kleine Mengen Natrium zugleich mit der dafür berechneten Menge Schwefelsäure eingetragen. Um die bei der Reaktion eintretende Erwärmung hintanzuhalten, wurde gekühlt. Nachdem das Natrium — es war zehnfacher Überschuß angewendet worden — eingetragen war, zeigte die Flüssigkeit neutrale Reaktion. Es wurde vom abgeschiedenen schwefelsauren Natron abfiltriert, der Alkohol abdestilliert und das zurückgebliebene Öl destilliert. Bei 19 *mm* Druck ging alles von 80 bis 100° über. Das konnte kein Glykol sein. Die Temperatur entspricht vielmehr dem Siedepunkt des ungesättigten Aldehydes, der, gemengt mit seinen Reduktionsprodukten, sich gebildet hatte. Dafür sprach auch die rasche Entfärbung von Bromwasser und der charakteristische Geruch.

Es wurde noch ein letzter Versuch mit Zink in essigsaurer Lösung gemacht. Es war von vornherein zu erwarten, daß das Aldol in saurer Lösung nicht beständig sein werde, was sich auch bestätigte. Die alkoholwässerige Lösung wurde mit einem

großen Überschuß von Zinkspänen und verdünnter Essigsäure versetzt. Als nach zweiwöchentlichem Stehen der größte Teil des Zinks in Lösung gegangen war, wurde vom abgeschiedenen Zinkacetat abfiltriert, mit Soda neutralisiert und die Lösung wie früher verarbeitet. Das erhaltene Produkt verhielt sich in allen Stücken ebenso wie das bei dem Versuch mit Natrium erhaltene. Es waren auch hier die ungesättigten Produkte entstanden.

Kohn gibt an, er hätte auch bei Aluminium- und Natriumamalgam den ungesättigten Aldehyd erhalten. Das ist wohl nur auf die Verunreinigungen zurückzuführen, die seinem Aldol anhafteten und wodurch dasselbe sehr viel an Beständigkeit einbüßte. Die bei den letzten zwei Versuchen von mir gemachten Erfahrungen stimmen mit seinen überein. Warum sich aber das Aldol der Reduktion widersetzt, wo doch andere sich ganz leicht reduzieren lassen, dafür konnte keine Erklärung gefunden werden. Tatsächlich tritt ja mit steigender Kohlenstoffkette der Charakter der einzelnen Gruppe zurück, was schon daraus gesehen werden kann, daß das Aldol an der Luft unverändert aufbewahrt werden kann, während die niedrigeren Aldehyde dabei sehr rasch der Oxydation unterliegen. Möglicherweise ist hierin die Ursache zu suchen.

Nachdem also ein Konstitutionsbeweis auf Grund des Glykols nicht ausgeführt werden konnte, wurden Oxydationsversuche in Angriff genommen.

Oxydation mit Silberoxyd.

Die auf 5 *g* berechnete Menge Silberoxyd, auf 1 Molekül Aldol $1^1/_2$ Moleküle Ag_2O, wurde in Wasser aufgeschlämmt und das Aldol in Pulverform zugefügt. Unter häufigem Umschwenken wurde diese Mischung auf dem Wasserbade erwärmt bei etwa 80° C. Bald begann sich ein immer dichter werdender Silberspiegel abzuscheiden, bis nach etwa 3 Stunden vom Niederschlag abfiltriert und mit heißem Wasser nachgewaschen wurde. Hierauf versuchte ich, die Lösung so rasch wie möglich auf dem Wasserbad einzuengen, um so das Silbersalz zu erhalten. Doch färbte sich die Flüssigkeit bald von

kolloidalem Silber braunrot und wurde immer dunkler, bis sich ein Anflug auf der Schale bildete. Da auf diese Weise kein analysenreines Salz zu erhalten war, wurde die freie Säure dargestellt, indem das Silber mit Alkali gefällt wurde. Vom Niederschlag abfiltriert, wurde die Lösung ausgeäthert, um neutrale Oxydationsprodukte zu entfernen, hierauf mit Schwefelsäure angesäuert, wobei die Flüssigkeit von fein verteilten Tröpfchen sich trübte. Mit Äther geschüttelt klärte sich die Lösung. Die ätherische Lösung wurde mit Wasser gewaschen und mit geglühtem Natriumsulfat getrocknet. Nach Verdunsten des Äthers hinterblieb eine sirupöse Flüssigkeit, die intensiv nach Valeriansäure roch und, im Vakuum über Kali aufbewahrt, über Nacht zu zierlichen Kristallaggregaten erstarrt war. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Äther stellte das Produkt weiße, nadelförmige, geruchlose Kristalle dar, die sehr an das Aldol erinnern. Sie wurden einer Schmelzpunktsbestimmung unterzogen, der bei 81 und 82° C. gefunden wurde. Die Verbrennungsanalyse stimmt auf die aus dem Aldol sich ergebende Säure.

I. 0·1198 *g* Substanz gaben 0·2820 *g* CO_2 und 0·1075 *g* H_2O.
II. 0·1762 *g* Substanz gaben 0·4145 *g* CO_2 und 0·1652 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet auf $C_{10}H_{20}O_8$
	I.	II.	
C	64·21	64·15	64·37
H	10·8	10·42	10·64

Zur Darstellung des Silbersalzes wurde die Säure in verdünntem Ammoniak gelöst, stark eingedampft, bis die alkalische Reaktion verschwunden war, erkalten gelassen und Silbernitrat zugesetzt, worauf das Silbersalz in weißen käsigen Flocken ausfiel. Der Niederschlag wurde mit Wasser gut gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Die Silberbestimmung gab:

I. 0·1973 *g* Substanz 0·0718 *g* Ag.
II. 0·213 *g* Substanz 0·0779 *g* Ag.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet auf $C_{10}H_{19}O_3Ag$
	I.	II.	
Ag.....	36·39	36·5	36·61

Beim Versuche, das Silbersalz kristallisiert zu erhalten, entstand zwar beim Konzentrieren der Lösung an der Oberfläche eine faltige Haut, die aber ebensowenig wie das beim Abkühlen sich abscheidende Salz kristallinische Struktur zeigte. Es hatte sich nur wenig verfärbt, zum Unterschied von der Lösung des rohen Salzes, bei dem es wahrscheinlich nur durch mitgerissenes Aldol bedingt war. Das Silbersalz ist in heißem Wasser leicht, in kaltem aber schwerer löslich. In Alkohol ist es in der Hitze etwas löslich.

Oxydation mit Kaliumpermanganat.

Zerriebenes Aldol wurde mit wenig Wasser aufgeschwemmt und eine zweiprozentige neutrale Lösung von Kaliumpermanganat in der berechneten Menge zugesetzt. Die Lösung wurde in kleinen Portionen zugegeben, wobei gewartet wurde, bis immer die vorhergehende Menge verbraucht war. Anfangs geschah dies rasch, doch wurde die Einwirkung langsamer, bis schließlich mit dem Rest über Nacht stehen gelassen wurde. Es wurde dann noch eine Weile auf dem Wasserbad erhitzt, wodurch sich der Braunstein in kompakterer Form abschied. Man sah jetzt schon, daß nicht das ganze Aldol verbraucht worden war, denn der Niederschlag war reichlich mit kristallinischem Pulver durchsetzt. Nach dem Abfiltrieren wurde die neutrale Lösung ausgeäthert, dann etwas eingedampft und mit Schwefelsäure angesäuert und die nun freigemachte Säure, die sich milchig abschied, in Äther aufgenommen. Derselbe wurde mit Wasser gewaschen und getrocknet. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterblieb, ebenso wie bei der Oxydation mit Silberoxyd, eine sirupöse Flüssigkeit, die ebenso wie dort stark nach Valeriansäure roch. Nach zwölfstündigem Stehen über Kali war sie erstarrt. Mehrmals umkristallisiert, ergab das Produkt den Schmelzpunkt 81 bis 83° und hatte dasselbe Aussehen wie das mit Silberoxyd

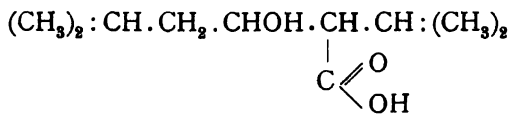
erhaltene. Um ganz sicher zu gehen, wurde eine Verbrennung gemacht.

0·1572 *g* Substanz gaben 0·3706 *g* CO_2 und 0·1487 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{20}O_3$
C	64·29	64·37
H	10·51	10·64

Die Oxydation war also in beiden Fällen im selben Sinne verlaufen, und zwar so, daß die Aldehydgruppe zur Carboxylgruppe wurde. Es entstand die Säure von der Konstitution:



An Spaltungsprodukten entstand in beiden Fällen nur Valeriansäure und die nur in geringer Menge. Es war die Kohlenstoffkette bei der sekundären Alkoholgruppe gesprengt worden unter Bildung von Valeriansäure und Valeraldehyd, welch letzterer sofort zu einem zweiten Molekül Säure oxydiert wurde. Dieser Umstand ist ein Beweis dafür, daß die für die Säure und daher auch die für das Aldol angenommene Formel richtig ist.

Es wurde nun versucht, die Säure zu destillieren, um wenn möglich ihren Siedepunkt festzustellen oder ihre Zersetzungsprodukte zu erfahren, die sich dabei bilden. Die Säure könnte da entweder in Valeriansäure und Valeraldehyd zerfallen oder unter Wasserabspaltung ungesättigte Säure liefern. Der Versuch zeigte, daß die Säure im Vakuum sich unzersetzt destillieren läßt. Sie ging bei einem Drucke von 18 *mm* bei 163° C. über, kondensierte sich sofort im Kühlrohr zu einer zähen Flüssigkeit, welche rasch Kristalldrusen anzusetzen begann, worauf sie bald ganz erstarrte. Selbst bei viermaligem Destillieren blieben die Verhältnisse gleich. Das Destillat hatte einen Schmelzpunkt von 81° C. Unter diesen Verhältnissen

ist also die Säure beständig. Ich ging nun daran, sie bei gewöhnlichem Drucke zu destillieren. Die Dämpfe gingen da bei einer Temperatur von 240 bis 244° über. Ein Teil blieb im Kühlrohr zurück als zähe Flüssigkeit, ein anderer Teil hatte sich in der Vorlage angesammelt. Die Flüssigkeit im Kühlrohr erstarrte ganz, es war unzersetzt gebliebene Säure, wie eine Schmelzpunktsbestimmung ergab. Die Flüssigkeit in der Vorlage war ziemlich leicht beweglich, ungefärbt, reagierte stark sauer, reduzierte ammoniakalische Silberlösung nicht und entfärbte Bromwasser rasch; alles Eigenschaften, die einer ungesättigten Säure zukommen. Die Säure hatte sich zur Hälfte etwa zersetzt, und zwar verlief die Spaltung analog der des Aldols beim Destillieren unter gewöhnlichem Druck; es spaltet sich Wasser ab.

Was die Oxysäure noch anbelangt, so ist sie in Äther und Alkohol gut löslich, in kaltem Wasser wenig, besser in heißem. Nach Erkalten der heißen Lösung kristallisiert sie in zierlichen Büscheln aus. Erhitzt man die Säure über den Schmelzpunkt, so besitzt sie schon einen bedeutenden Dampfdruck, indem sich die gebildeten Dämpfe an den kälteren Partien kristallinisch kondensieren, was wie Sublimation anzusehen ist. Die Ausbeute, die man an Säure erhält beim Oxydieren, ist beiläufig 15%, doch kann das unangegriffene Aldol immer wieder verwendet werden.

L. Kohn hatte eine auf ähnlichem Wege erhaltene, aber aus Valeraldehyd des Gährungsamylalkohols, respektive aus dessen Aldol herstammende und daher notwendigerweise unreine Säure in Händen vom Schmelzpunkt 56° C. Derselbe dürfte nur durch Verunreinigungen so stark herabgedrückt worden sein; sagt doch Kohn, die Säure wäre erst nach Monaten fest geworden und er habe nur den gut abgepreßten Kuchen zur Bestimmung herangezogen. Die Säure, die Hantzsch und Wohlbrück fanden und der sie dieselbe Formel zuschrieben, mit dem Schmelzpunkt 120° C., dürfte wohl ein andrer Körper sein, denn schon mehrere Autoren sind mit der Arbeit in Widerspruch gestanden.

Durch das Verhalten der Säure ist, glaube ich, die Konstitution genügend festgelegt. Denn die oxydative Spaltung

einerseits in Valeriansäure, andrerseits die Bildung der ungesättigten Säure beim Destillieren, eine Eigenschaft aller β-Oxysäuren, lassen wohl kaum eine andere Deutung zu.

Zum Schluß erlaube ich mir noch, Herrn Hofrat Lieben für das große Interesse, das er meinen Untersuchungen entgegen brachte, und auch Herrn Dr. Pomeranz meinen Dank auszusprechen.

Über einige neue Kondensationen von *o*-Aldehydocarbonsäuren mit Ketonen

von

stud. phil. **Alfred Luksch.**

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 23. Juni 1904.)

Vor längerer Zeit hat Goldschmiedt[1] die Kondensationsprodukte, welche Opiansäure mit Aceton und Acetophenon unter dem Einflusse verdünnter Alkalien bildet, beschrieben. Die eingehendere Untersuchung dieser und ähnlicher Körper ist später von seinen Schülern durchgeführt worden. Unter andern wurden vor kurzem von Zink[2] auch Verbindungen studiert, die bei der Einwirkung von wässerigem Ammoniak auf die Kondensationsprodukte der Naphtaldehydsäure mit Aceton und Acetophenon entstehen und denen — dem einen die Konstitution eines Phenacylnaphtalimidins, dem andern die eines Acetonylnaphtalimidins mit einiger Wahrscheinlichkeit — zugeschrieben wurden. Das farblose Phenacylnaphtalimidin lagert sich beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge oder Salzsäure in ein gelbes Isomeres um, dessen Konstitution noch nicht mit Sicherheit ermittelt ist. Beim Acetonylnaphtalimidin gelang die Isolierung des gelben Umwandlungsproduktes in reinem Zustande nicht. Über Aufforderung des Herrn Prof. Goldschmiedt habe ich es nun unternommen, Ammoniak auf die anderen, früher im hiesigen Laboratorium

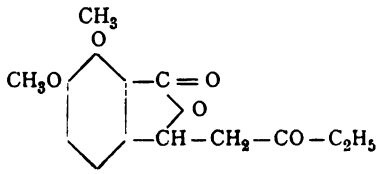
[1] Monatshefte für Chemie, *12*, 474 (1891).

[2] Monatshefte für Chemie, *22*, 813 (1901).

dargestellten Kondensationsprodukte der Opiansäure und Phtalaldehydsäure einwirken zu lassen und die etwa entstehenden Verbindungen näher zu untersuchen. Da hiebei abweichende Beobachtungen gemacht worden sind, wurden, um die Zahl der in Bezug auf das Verhalten zu Ammoniak zu prüfenden Verbindungen zu vermehren, noch eine Reihe von Kondensationen der Opiansäure mit anderen Ketonen ausgeführt. Ich möchte gleich an dieser Stelle erwähnen, daß nur das Mekoninmethylisopropylketon bei der Einwirkung von wässerigem Ammoniak einen analysenfähigen Körper geliefert hat; dieser besitzt aber nicht analog den von Zink dargestellten Verbindungen die Konstitution eines Imidins, sondern die eines Oxysäureamids, weshalb die eigentliche mir gestellte Aufgabe im Verlaufe dieser Arbeit nicht erfüllt erscheint.

Neue Kondensationen von Opiansäure mit Ketonen.

Mekoninmethyläthylketon.



$10\,g$ Opiansäure wurden mit $800\,g$ Wasser und $40\,cm^3$ zehnprozentiger Natronlauge in Lösung gebracht und mit $3{\cdot}5\,g$ Methyläthylketon versetzt. Diese Lösung wurde durch 24 Stunden einer Temperatur von etwa 35° C ausgesetzt. Nach dem Ansäuern mit Salzsäure setzte sich ein gelbes Öl ab, das rasch erstarrte; die gelb gefärbte, kristallinische Masse wurde mit verdünnter, kalter Lösung von Natriumbikarbonat gewaschen, wodurch etwas anhaftende Schmiere, sowie unveränderte Opiansäure entfernt werden. Dann wird mit kaltem Wasser gut nachgewaschen und aus Alkohol öfter umkristallisiert. Man erhält auf diese Weise schöne, weiße Nädelchen vom Schmelzpunkt 128 bis 132°.

Was die Ausbeute anlangt, so ist sie bei der erwähnten Temperatur am besten; denn ein Überschreiten dieser Temperatur hat Zunahme von gelben Schmieren zur Folge und bei

Zimmertemperatur findet die Einwirkung nur in geringem Maße statt.

Der Körper ist in kaltem Wasser kaum, in kochendem jedoch sehr merklich löslich; Alkohol nimmt in der Kälte sehr wenig, beim Erwärmen viel von ihm auf; in Äther ist er sehr wenig löslich, hingegen in Chloroform und Eisessig leicht. Kalte Kalilauge löst ihn nur bei längerem Stehen, beim Erwärmen jedoch leicht mit gelber Farbe, wobei Zersetzung in die Komponenten erfolgt. In Karbonaten löst sich der Körper erst in der Siedehitze auf. Eine Lösung der Substanz in Eisessig, der etwas Brom zugesetzt wird, wird nicht entfärbt, auch nicht beim Erwärmen.

Bei der Verbrennung lieferten 0·1136 *g* Substanz 0·2635 *g* Kohlendioxyd und 0·0625 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

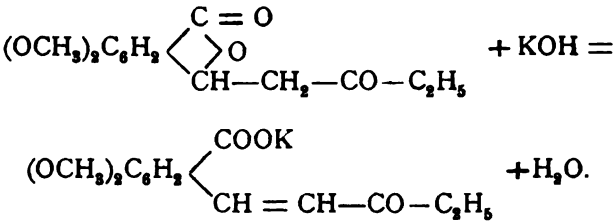
	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{16}O_5$
C	63·26	63·63
H	6·11	6·06

Es hat also ein Molekül Säure mit einem Molekül Keton unter Wasseraustritt reagiert:

$$C_{10}H_{10}O_5 + C_4H_8O_2 = C_{14}H_{16}O_5 + H_2O.$$

Die Substanz ist als Mekoninmethyläthylketon zu bezeichnen. Die gleichzeitige Bildung eines Produktes aus 2 Molekülen Opiansäure mit einem Molekül Methyläthylketon konnte selbst bei Anwendung der doppelten Säuremenge nicht beobachtet werden.

Was die Konstitution dieser Verbindung betrifft, so ist nicht daran zu zweifeln, daß sie eine analoge ist, wie jene der früher von Goldschmiedt und seinen Schülern dargestellten Kondensationsprodukte von *o*-Aldehydosäuren mit Ketonen; es sind demnach »Pseudosäuren«, welche bei der Neutralisation mit Alkali ihre Konstitution, wie nachstehende Gleichung zum Ausdruck bringt, verändern:



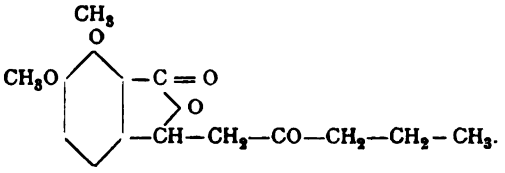
Die Substanz zeigt, wie zu erwarten war, bei der Titration »zeitliche Neutralisationsphänomene«. 0·1195 *g* Substanz wurden in wässeriger, alkoholischer Lösung titriert. Die Verzögerung des Farbenumschlages währte sowohl in der Kälte als auch in der Siedehitze wenige Minuten.

Endreaktion nach Zusatz von 4·8 cm^3 $^1/_{10}$ Normalkali

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{16}O_5$
Molekulargewicht	249	264

Mekoninmethylpropylketon:



Zur Darstellung dieser Substanz wurde genau so verfahren wie in dem vorher beschriebenen Falle; statt der dort angegebenen Menge Methyläthylketon kam selbstverständlich die äquivalente Menge Methylpropylketon zur Anwendung. Das wie dort behandelte Rohprodukt lieferte, mehrmals umkristallisiert, kleine Nadeln, die bei 91 bis 95° schmolzen.

Die Substanz ist in Wasser, Alkohol, Äther und Benzol in der Wärme löslich; auch Chloroform und Eisessig sind in der Wärme treffliche Lösungsmittel.

Die Analyse lieferte nachstehendes Resultat: 0·1379 *g* Substanz gaben 0·3266 *g* Kohlendioxyd und 0·0767 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_{18}O_5$
C	64·59	64·74
H	6·18	6·47

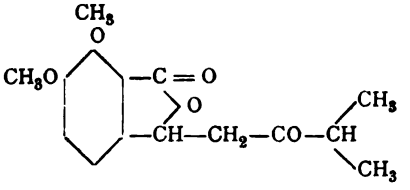
Das Verhalten dieses Körpers gegen Reagentien, insbesondere gegen Brom, Kalilauge und Natriumbicarbonat ist völlig entsprechend dem des Mekoninmethyläthylketons. Bei der Titration von 0·1198 *g* der Pseudosäure in wässerig alkoholischer Lösung mit $^1/_{10}$ Normalkalilauge und Phenolphtaleïn war auf Zusatz der ersten Tropfen Alkali keine Verzögerung der Neutralisation zu konstatieren; später währte dieselbe einige Minuten.

Bleibende Endreaktion nach Zusatz von 4·5 cm^3 $^1/_{10}$ *n* KOH.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_{18}O_5$
Molekulargewicht	266	278

Mekoninmethylisopropylketon:



Dieses Kondensationsprodukt erhält man wie die früheren aus Opiansäure und Methylisopropylketon. Der reine Körper schmilzt bei 88° bis 91°. Er ist in kaltem Wasser und Alkohol kaum, in heißem Wasser und Alkohol leicht löslich. Äther und Benzol sind bereits in der Kälte gute Lösungsmittel. In dem Verhalten gegen Alkalien und Alkalicarbonate unterscheidet er sich nicht von den übrigen analogen Verbindungen.

Bei der Verbrennung gaben 0·1486 *g* Substanz 0·3520 *g* Kohlendioxyd und 0·0820 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_{18}O_5$
C.....	64·60	64·74
H	6·13	6·47

Bei der Titration dieses Körpers ist die Neutralisationsverzögerung sehr abhängig von den Bedingungen des Versuches: so ist sie z. B., wenn die Titration in der Kälte ausgeführt wird, eine starke, wenn man aber bei Siedehitze titriert, eine nur wenige Minuten währende.

Einwirkung von Hydroxylamin.

Mekoninmethyläthylketoxim.

4 *g* Keton wurden in 200 *g* Alkohol unter Erwärmung gelöst und der Lösung 4 *g* salzsaures Hydroxylamin, in wenig Wasser gelöst, zugesetzt; in der Kälte findet keine Einwirkung statt. Nachdem aber die Lösung acht Stunden am Rückflußkühler gekocht worden war, kristallisierte das Oxim beim Erkalten aus. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol konnten kleine, glitzernde Kriställchen vom Schmelzpunkt 109° bis 112° erhalten werden.

0·3275 *g* Substanz gaben bei 743 *mm* und 19° C 15·1 cm^3 feuchten Stickstoff.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{17}O_5N$
N.....	5·17	5·02

Bei Anwendung einer alkalischen Hydroxylaminlösung ist es mir nicht gelungen, ein Oxim zu gewinnen.

Versuche, ein isomeres Oxim, wie dies beim Mekoninmethylisopropylketoxim gelingt, zu erhalten, schlugen fehl.

Mekoninmethylpropylketoxim.

Auch bei diesem Kondensationsprodukte führte nur Oximieren in der Wärme zum Ziele: Die alkoholische Lösung

von 4 *g* Substanz wurde mit der vierfachen berechneten Menge salzsauren Hydroxylamins (4 *g*), das in etwas Wasser gelöst worden war, versetzt und durch acht Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abdunsten des überschüssigen Alkohols erhielt ich einen weißen Körper, der nach öfterem Umkristallisieren aus Alkohol weiße Kristalle ergab, die bei 153 bis 157° schmolzen.

0·3201 *g* Substanz lieferten bei 744 *mm* und 19° C 15·1 cm^3 feuchten Stickstoff.

In 100 Teilen:	Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_{19}O_5N$
N	5·02	4·77

Auch bei diesem Oxim wurde die Bildung eines zweiten, mit ihm isomeren, nicht beobachtet.

Die zwei Mekoninmethylisopropylketoxime.

4 *g* Kondensationsprodukt wurden in 80 *g* Alkohol gelöst, die Lösung mit 3 *g* salzsaurem Hydroxylamin versetzt und längere Zeit bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Es schieden sich verfilzte, weiße Nadeln ab, die, aus Alkohol umkristallisiert, bei 110° schmolzen.

Die Substanz wird von Wasser, Alkohol und Benzol in der Wärme, von Aceton, Chloroform und Eisessig bereits in der Kälte gelöst. Äther nimmt den Körper auch in der Wärme nicht auf. Bei der Analyse gaben:

I. 0·1210 *g* Substanz 0·2717 *g* Kohlendioxyd und 0·0662 *g* Wasser.

II. 0·1800 *g* Substanz lieferten bei 751 *mm* und 20° C 8 cm^3 feuchten Stickstoff.

In 100 Teilen:	Gefunden		Berechnet für $C_{15}H_{19}O_5N$
	I.	II.	
C	61·24	—	61·43
H	6·08	—	6·48
N	—	5·01	4·77

Dasselbe Oxim erhält man auch aus alkalischer Hydroxylaminlösung:

4 *g* Mekoninmethylisopropylketon wurden in Alkohol und 35 *cm*³ Natronhydratlösung von 10% gelöst und dazu die Lösung von 2·5 *g* salzsaurem Hydroxylamin in wenig Wasser gegeben. Nach dreitägigem Stehen wurde angesäuert und ich erhielt weiße Nadeln, die sich, wie schon erwähnt, mit dem aus saurer Lösung gewonnenen Oxim vom Schmelzpunkt 110° als identisch erwiesen.

Bei der Schmelzpunktbestimmung wurde die Beobachtung gemacht, daß, nachdem das Oxim bei 110° geschmolzen war, es später mit gelber Farbe wieder erstarrt und dann konstant bei 223° schmilzt. Wie nun die nähere Untersuchung zeigte, vollzieht sich die Umwandlung des niedriger schmelzenden Körpers in den höher schmelzenden, intensiv grün gefärbten auch bei längerem Erhitzen im Trockenschranke auf 100° C, und zwar ohne Gewichtsverlust. Diese grün gefärbten Nadeln konnten, aus Wasser oder Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert, leicht rein und schön farblos, seidenartig glänzend erhalten werden, ohne daß der Schmelzpunkt eine Veränderung erfahren hätte. Dieser Körper ist in heißem Wasser und Alkohol viel schwerer löslich als das tiefer schmelzende Oxim; Aceton, Chloroform und Eisessig lösen in der Wärme, Benzol jedoch nicht.

Die Verbrennung lieferte folgendes Resultat:

I. 0·1310 *g* Substanz gaben 0·2940 *g* Kohlendioxyd und 0·0779 *g* Wasser.

II. 0·1300 *g* Substanz lieferten bei 737 *mm* und 21° C 6 *cm*³ feuchten Stickstoff.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{15}H_{19}O_5N$
	I.	II.	
C	61·20	—	61·43
H	6·70	—	6·48
N	—	5·0	4·77

Wird die Oximierung mit freiem Hydroxylamin in alkoholischer Lösung bei 100° C unter Druck ausgeführt, so erhält man, wie zu erwarten war, das bei 223° schmelzende Oxim, das auf diese Weise in sehr guter Ausbeute gewonnen werden kann.

Das Mekoninmethyläthylketoxim, das Mekoninmethylpropylketoxim und das bei 110° schmelzende Mekoninmethylisopropylketoxim mußten, da die Oximierung in saurer Lösung vorgenommen worden war, in der Pseudoform reagieren, womit auch im Einklange steht, daß sich ihre alkoholischen Lösungen gegen Lackmus neutral verhalten, daß die Oxime ferner in Alkalien, Alkalikarbonaten und Bikarbonaten erst beim Erwärmen in Lösung gehen. Als ich die alkoholische Lösung des tiefer schmelzenden Mekoninmethylisopropylketoxims mit wässerigem Alkali titrierte, zeigte es sich, daß die Neutralisation nur mit großer Verzögerung vor sich ging.

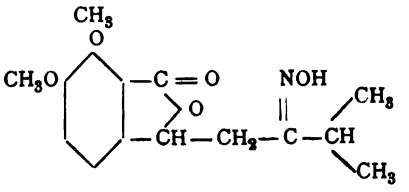
0·1320 *g* Mekoninmethylisopropylketoxim (110°) wurden in wässerig alkoholischer Lösung titriert. Beim Zusatz von ungefähr zwei Dritteln der zur Neutralisation nötigen Menge Alkali zeigte sich eine starke, mehrere Stunden andauernde Verzögerung.

Bleibende Endreaktion nach Zusatz von 4·6 cm^3 $^1/_{10}$ n. KOH.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_{19}O_5N$
Molekulargewicht.....	287	293

Die Substanz ist daher als Oxim der »Pseudosäure« anzusehen und es kommt ihr nachstehende Strukturformel zu:



Für das Mekoninmethyläthylketoxim und das Mekoninmethylpropylketoxim gelten selbstverständlich die analogen Formeln.

Ein ganz anderes Verhalten zeigt das bei 223° schmelzende Mekoninmethylisopropylketoxim, das mit dem tiefer schmelzenden Oxim, der Analyse zufolge, isomer ist. Es ist in kalten Alkalien glatt, in kalten Karbonaten beim längeren Schütteln löslich. Die Substanz ist auch glatt titrierbar, was auf das Vorhandensein einer Karboxylgruppe hinweist. Da dieses Ketoxim ferner die leichte Spaltbarkeit der früher erwähnten Oxime in Keton und Hydroxylamin durch konzentrierte Salzsäure auch zeigt, ist seine Struktur als Isoxazolinderivat ausgeschlossen. Es besteht also zwischen dem niedriger und dem höher schmelzenden Oxim die Beziehung von »Pseudosäure« zu »Säure«, wie dies Fulda[1] auch für die beiden Oxime, die Hamburger[2] durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Phthaliddimethylketon erhalten hat, nachgewiesen hat.

Einwirkung von Ammoniak auf die Kondensationsprodukte.

Bei der Einwirkung von wässerigem, alkoholischem oder ätherischem Ammoniak auf die Kondensationsprodukte der Opiansäure und Phtalaldehydsäure mit Aceton und Acetophenon wurde die Beobachtung gemacht, daß die Ketone in braunrote, nicht kristallisationsfähige Schmieren verwandelt wurden, aus denen nur etwas unverändertes Ausgangsmaterial gewonnen werden konnte. Arbeiten unter Druck im Rohre führte zu partieller Zersetzung der Kondensationsprodukte. Auch Versuche, den Anilinrest, Phenylimid, in diese Substanzen einzuführen, mißlangen. Auf die von mir neu dargestellten und in Vorstehendem beschriebenen Kondensationsprodukte ließ ich ebenfalls konzentriertes, wässeriges Ammoniak einwirken; doch konnte nur bei dem Mekoninmethylisopropylketon ein stickstoffhältiger, kristallisierter Körper isoliert werden, während die beiden andern Ketone in gelbe, durchsichtige Harze umgewandelt wurden.

---

[1] Monatshefte für Chemie, XX, 714 (1899).

[2] Monatshefte für Chemie, XX, 714 (1899).

3 *g* Mekoninmethylisopropylketon wurden in nicht zuviel wässerigen Ammoniak suspendiert und unter Kühlung Ammoniakgas bis zur vollständigen Sättigung eingeleitet. Die Substanz ging unter Salzbildung mit gelber Farbe in Lösung. Nach längerem Stehen in verschlossener Flasche fielen strahlenförmig angeordnete, weiße Kriställchen aus, welche, nachdem sie gut gewaschen und aus Alkohol umkristallisiert worden waren, bei 141 bis 143° schmolzen.

Bei der Analyse lieferten:

I. 0·1250 *g* Substanz 0·2792 *g* Kohlendioxyd und 0·0775 *g* Wasser.

II. 0·1425 *g* Substanz bei 730 *mm* und 18° C 6·5 cm^3 feuchten Stickstoff.

In 100 Teilen:

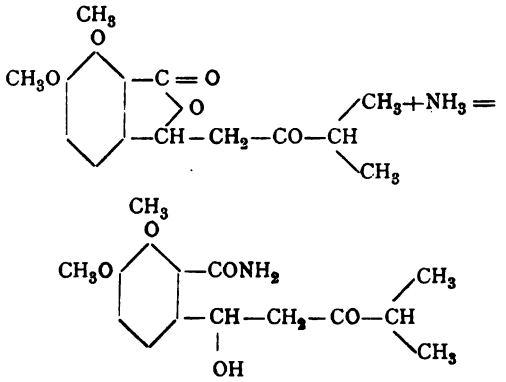
	Gefunden		Berechnet für $C_{15}H_{21}O_5N$
	I.	II.	
C	60·93	—	61·01
H	6·88	—	7·12
N	—	5·05	4·74

Es hat demnach 1 Molekül Ammoniak auf 1 Molekül Keton ohne Wasseraustritt reagiert:

$$C_{15}H_{18}O_5 + NH_3 = C_{15}H_{21}O_5N.$$

Der Körper ist in heißem Wasser und Alkohol sehr leicht, in Chloroform schwer, in Äther und Benzol unlöslich. Von Eisessig wird er schon in der Kälte leicht aufgenommen. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich die Substanz schön karminrot; beim Erhitzen findet ein Farbenumschlag in braunrot, grün und schließlich violett statt. Beim Verdünnen dieser Lösung mit Wasser entsteht ein brauner, flockiger Niederschlag. In Kali löst sich der Körper sehr leicht auf. Seine wässerige oder alkoholische Lösung wird beim Kochen mit Säuren oder Alkalien verseift; in letzterem Falle ist es leicht, die Abspaltung von Ammoniak zu konstatieren. Auf Grund seiner Zusammensetzung muß man diesem Reaktionsprodukt die Formel eines

Oxysäureamids zusprechen. Dessen Entstehung ist in vollständiger Übereinstimmung mit den Regeln, welche H. Meyer[1] für den Verlauf der Einwirkung wässerigen oder alkoholischen Ammoniaks auf Laktone aus den bekannten Tatsachen abgeleitet hat. In vorliegendem Falle dürfte der Vorgang durch nachstehende Gleichung zum Ausdrucke gebracht werden:



Bei vorsichtigem Erhitzen der Substanz im Wasserstoffstrome wurde sie nicht verändert, durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid verschmiert. Es wurde nun auch jener Weg eingeschlagen, der F. Bethmann[2] bei dem aus Orthoxylalphtalid, Thiele[3] bei jenem aus Cinnamylidendimethylkrotonlakton erhaltenen Oxysäureamid zur Gewinnung von Imidin geführt hatte. Das von mir dargestellte Oxyamid wurde kurze Zeit mit Eisessig gekocht; darauf wurde der größte Teil der Säure mit Soda abgesättigt und mit Wasser verdünnt; der größte Teil der Ausgangssubstanz war verschmiert und nur eine sehr kleine Menge konnte durch öfteres Umkristallisieren rein erhalten werden. So bekam ich glitzernde, weiße Blättchen, die bei 187° schmolzen.

Bei der Analyse lieferten:

I. 0·1345 *g* Substanz 0·2944 *g* Kohlendioxyd und 0·0813 *g* Wasser.

---

[1] Monatshefte für Chemie, XX, 717 (1899).

[2] Ber. *32*, 1104 (1899).

[3] Annalen der Chemie, *306*, 245 (1899).

II. 0·1799 *g* Substanz bei 752 *mm* und 20° 7 *cm*³ feuchten Stickstoff.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{17}H_{23}O_6N$
	I.	II.	
C.....	59·79	—	60·53
H.....	6·71	—	6·82
N.....	—	4·40	4·15

Diese Zusammensetzung stimmt annähernd mit jenem eines Acetylproduktes des Oxysäureamids. Die Acetylbestimmung, die nach Wenzel[1] ausgeführt wurde, lieferte ein, dieselbe Schlußfolgerung gestattendes Resultat:

0.3301 *g* Substanz erforderten 10·4 *cm*³ KOH = 0·0447 *g* Acetyl.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{17}H_{23}O_6N$
CH_3CO.....	13·53	12·76

Dieses Verhalten meines Oxyamids ist vollständig in Übereinstimmung mit den von H. Meyer[2] aus einzelnen Literaturangaben abgeleiteten Sätzen, wonach die Bildung eines Imidins abhängig ist von dem Charakter der Hydroxylgruppe des betreffenden Oxysäureamids. Gehört nämlich das Hydroxyl einem tertiären oder aber sekundären, ungesättigten Alkohol an, wobei die doppelte Bindung dem Hydroxyl benachbart ist, so entsteht das Imid. Befindet sich jedoch diese Gruppe in einem primären Alkoholrest oder in einem sekundären gesättigten Alkohol — und das letztere ist bei meiner Substanz der Fall — so wird keine Imidbildung beobachtet.

Um ferner die Entscheidung zu treffen, ob bei der Einwirkung von siedendem Eisessig die Acetylgruppe ins alkoholische Hydroxyl oder in die Amidgruppe getreten ist,

[1] Monatshefte für Chemie, XX, 659 (1899).

[2] Monatshefte für Chemie, XX, 731 (1899).

wurde das Acetylderivat in Essigsäure gelöst und mit der berechneten Menge Natriumnitrit versetzt. Nach kurzem Stehen fiel aus der gelb gefärbten Lösung ein weißer Körper aus, der die Eigenschaften einer Pseudosäure und, nachdem er mehrmals aus Alkohol umkristallisiert worden war, den Schmelzpunkt des Mekoninmethylisopropylketons zeigte. Damit ist die Strukturformel des Acetylproduktes gegeben. Denn läßt man salpetrige Säure auf ein acetyliertes Oxysäureamid einwirken, so entsteht, wenn Amidwasserstoff ersetzt ist, ein Nitrosamin, wenn dagegen Hydroxylwasserstoff ersetzt ist, entweicht der Stickstoff und man erhält einen stickstoffreien Körper.

Es möge mir zum Schlusse gestattet sein, der angenehmen Pflicht nachzukommen, meinem hochverehrten Lehrer, Prof. Guido Goldschmiedt, für die gütigen Ratschläge, mit denen er meine Arbeit unterstützte, sowie der löblichen »Gesellschaft zur Förderung deutscher Wissenschaft, Kunst und Literatur in Böhmen« für die mir zur Ausführung der vorliegenden Arbeit verliehene Subvention meinen besten Dank auszusprechen.

Zur Kenntnis des Kondensationsproduktes aus Formisobutyraldol und Acetaldehyd

von

Pharm. mag. **Edmund Weis.**

Aus dem chemischen Laboratorium des Hofrates Prof. Adolf Lieben an der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Juli 1904.)

Einer Aufforderung des Herrn Hofrates Lieben folgend, beschäftigte ich mich mit dem genaueren Studium des von Schachner aus Formisobutyraldol und Acetaldehyd dargestellten Kondensationsproduktes $C_7H_{14}O_3$.

Der zur Untersuchung benötigte Körper wurde in ähnlicher Weise, wie dies Schachner getan, gewonnen und gereinigt, nur wurden statt reinen Formisobutyraldols auch die bei der Reinigung abfallenden Kristallisationsgemische von Formisobutyraldol und Kondensationsprodukt zur Kondensation mit Acetaldehyd herangezogen, wodurch die großen Verluste der Methode bedeutend verringert wurden.

Auch wurde es vorgezogen, statt das Gemisch der Aldehyde mit der Hand zu schütteln, die Aldehyde samt der Pottaschelösung in einem gut schließenden, fest geschlossenen und zugebundenen Pulverglas einen Tag lang in der Schüttelmaschine eingespannt zu schütteln, was auch zur Verbesserung der Ausbeute beitrug.

Da die fraktionierte Kristallisation und insbesondere die Kristallabscheidung aus der letzten wässerigen Mutterlauge sich sehr zeitraubend erwies, zog ich es vor, die Auskristallisation des leichtest löslichen Anteils ($C_7H_{14}O_3$) nicht abzuwarten, sondern die Mutterlauge mit Äther zu extrahieren und den Äther verdunsten zu lassen.

Das auf diese Weise gewonnene Produkt wurde durch eine Elementaranalyse als der Formel $C_7H_{14}O_3$ entsprechend festgestellt. Der Versuch einer Bromaddition fiel negativ aus. Der von mir hergestellte Körper war also derselbe, der auch Schachner zur Untersuchung vorgelegen hatte.

Zur Konstitutionsbestimmung wurde vorerst ein Oxim des Kondensationsproduktes hergestellt, dann wurde das letztere reduziert und schließlich sein Acetylderivat bereitet.

A. Oxim.

4 *g* des Körpers $C_7H_{14}O_3$ wurden mit etwas mehr als der berechneten Menge Hydroxylaminchlorhydrat in folgender Weise oximiert: 17 *g* Hydroxylaminchlorhydrat wurden in wenig Wasser gelöst, etwas weniger als die berechnete Menge Soda zur Neutralisation der Salzsäure zugesetzt und nach dem Aufhören der Kohlensäureentwicklung zur möglichst konzentrierten wässerig-alkoholischen Lösung der zu oximierenden Substanz gegeben und 12 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Darauf wurde das Gemisch noch 6 Stunden mit aufgesetztem Rückflußkühler am Wasserbad erwärmt und endlich der Alkohol abdestilliert. Der Rückstand wurde mit Äther geschüttelt, die ätherische Schichte von der wässerigen mit Hilfe des Scheidetrichters getrennt und mit frisch entwässertem Natriumacetat getrocknet. Der vom Natriumacetat abfiltrierte Äther wurde im Vakuum über konzentrierter Schwefelsäure verdunsten gelassen, worauf das Oxim als ein zähes, dickköliges, gelbliches Produkt von honigartigem Geruche zurückblieb. Damit wurde nun zunächst eine Elementaranalyse mit vorgelegter blanker Kupferspirale vorgenommen.

I. 0·1538 *g* Substanz gaben 0·2953 *g* CO_2 und 0·1306 *g* H_2O.
II. 0·3106 *g* Substanz gaben 0·5924 *g* CO_2 und 0·2673 *g* H_2O.

Hierauf wurde der Gehalt an Stickstoff nach Dumas ermittelt.

III. 0·1293 *g* Substanz lieferten bei 750·1 *mm* Druck und einer Temperatur von 15° C. 9·6 cm^3 Stickstoff.
IV. 0·1989 *g* Substanz lieferten bei 748·1 *mm* Druck und einer Temperatur von 18° C. 15·5 cm^3 Stickstoff.

Das Resultat dieser Analysen ergibt demnach auf 100 Teile Substanz:

	Gefunden				Berechnet für	
	I.	II.	III.	IV.	$C_7H_{15}NO_3$	$C_7H_{13}NO_2$
C	52·36	52·02	—	—	52·11	58·67
H	9·52	9·65	—	—	9·40	9·17
N	—	—	8·58	8·86	8·71	9·81

Das durch Oximierung erhaltene Produkt war demnach das dem Kondensationsprodukte $C_7H_{14}O_3$ entsprechende Oxim $C_7H_{15}NO_3$.

Es war also im Kondensationsprodukte nur ein doppelt gebundenes Sauerstoffatom unter Wasseraustritt durch Hydroxylamin angegriffen worden.

B. Reduktion.

10 *g* des Körpers $C_7H_{14}O_3$ wurden in 200 cm^3 Wasser unter Zusatz von zirka 50 cm^3 Alkohol gelöst. Hierauf wurde die vierfache Menge des für 2 H berechneten Aluminiumamalgams zugesetzt. Die Bereitung des letzteren erfolgte in folgender Weise: Blanke Aluminiumblechstreifen wurden mit einigen Kubikzentimetern einer 50prozentigen wässerigen Kaliumhydroxydlösung zur Anätzung versetzt. Nach einigen Minuten wurde metallisches Quecksilber zugegossen und durch eine Viertelstunde geschüttelt. Die Streifen amalgamierten sich rasch. Das überschüssige Quecksilber und die Kalilauge wurden abgegossen, die Streifen rasch einige Male mit destilliertem Wasser zur Entfernung der Lauge abgewaschen und dann der oben angegebenen Lösung zugefügt. Es trat sofort Wasserstoffentwicklung ein, die nach zirka 48 Stunden beendet war, wodurch das Aluminium in Hydroxyd zerfiel, von dem dann abfiltriert wurde. Der auf dem Filter zurückbleibende Brei wurde mehrmals auf dem Saugfilter mit warmem Wasser nachgewaschen und dann neuerdings (einige Tage hindurch) mit warmem Wasser behandelt. Die erhaltenen Filtrate wurden mit Äther ausgeschüttelt, die ätherische Lösung im Scheidetrichter von der wässerigen getrennt, dann mit frisch entwässertem Natriumsulfat versetzt und einen Tag lang stehen

gelassen. Hierauf wurde vom Natriumsulfat abfiltriert und der Äther zum größten Teile durch vorsichtige Destillation entfernt. Der Rückstand wurde im Vakuum über Schwefelsäure stehen gelassen. Es blieb nach dem Verdunsten des Äthers eine dickölige farblose Flüssigkeit im Gewichte von nicht ganz 2 *g* zurück.

Da die Ausbeute auffallend gering schien, wurde der abdestillierte Äther, um einen etwa bei der Destillation mitgegangenen Teil des Reduktionsproduktes konstatieren und eventuell weiter verwenden zu können, der freiwilligen Verdunstung überlassen. Es hinterblieb jedoch kein Rückstand. Es mußte daher bei der geringen Ausbeute der Aluminiumhydroxydbrei noch viel vom Reduktionsprodukte zurückgehalten haben. Daher wurde er mit Äther-Alkohol extrahiert und die Lösung verdunsten gelassen. Es resultierte eine dickölige, farblose Substanz, die auch nach längerem Stehen über konzentrierter Schwefelsäure im Vakuum nicht fest wurde. Sie hatte keinen Geruch und einen bitteren Geschmack.

Trotzdem so die Ausbeute auf ungefähr 3·5 *g* gebracht, also fast verdoppelt wurde, muß sie als eine schlechte bezeichnet werden, da sie nur wenig mehr als ein Drittel der theoretischen Ausbeute betrug. Aber auch bei einer neuerdings mit 10 *g* Substanz vorgenommenen Reduktion gelang es nicht, eine bessere Ausbeute zu erzielen, trotz aller Bemühungen, das Magma vollständig zu erschöpfen. Vielleicht bleibt ein Teil des Reduktionsproduktes in der wässerigen Lösung zurück, die ich mit Äther zu extrahieren versucht hatte.

Die Elementaranalyse ergab folgende Zahlen:

I. 0·4235 *g* Substanz gaben 0·8829 *g* CO_2 und 0·4224 *g* H_2O.
II. 0·1795 *g* Substanz gaben 0·3720 *g* CO_2 und 0·1743 *g* H_2O.

Daraus berechnen sich für 100 Teile Substanz:

	Gefunden		Berechnet für	
	I.	II.	$C_7H_{16}O_3$	$C_7H_{14}O_3$
C	56·86	56·52	56·69	57·48
H	11·18	10·89	10·90	9·68

Die Verbrennungsresultate stimmten daher für einen Körper von der Formel $C_7H_{16}O_3$. Daß im Reduktionsprodukte keine Aldehydgruppe mehr vorhanden war, ergibt sich daraus, daß mit ammoniakalischer Silberlösung auch nach längerem Erwärmen kein Silberspiegel entstand.

C. Acetylierung.

Hier ist vorauszuschicken, daß theoretisch folgende drei Acetylderivate des Körpers $C_7H_{14}O_3$ in Betracht zu ziehen waren:

1. Der Körper $C_{11}H_{18}O_5$ mit zwei Acetylgruppen als Folge einer Acetylierung der OH-Gruppen allein.

2. Der Körper $C_{15}H_{24}O_8$ mit vier Acetylgruppen, wo sowohl Acetylierung der OH-Gruppen, als auch Anlagerung von Essigsäureanhydrid an die Carbonylgruppe eingetreten wäre.

3. Der Körper $C_{11}H_{20}O_6$ mit zwei Acetylgruppen infolge einer bloßen Anlagerung von Essigsäureanhydrid an die Carbonylgruppe und ohne Acetylierung der OH-Gruppen.

Zur Darstellung des Acetylderivates wurden nun 10 *g* des Ausgangsmaterials mit 60 *g* frisch destilliertem Essigsäureanhydrid vom Siedepunkt 138° unter Zusatz von 10 *g* frisch entwässertem Natriumacetat durch 6 Stunden am Rückflußkühler mit aufgesetztem Chlorcalciumrohr im Paraffinbade erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das Gemenge in viel Wasser gegossen, Soda zugesetzt und die Mischung gut geschüttelt. Dann wurde mit Äther ausgeschüttelt, wobei sich die ölige Schichte in Äther vollkommen löste. Die ätherische Lösung wurde im Scheidetrichter von der wässerigen Schichte getrennt, mit Wasser zur völligen Entfernung etwa anhaftender Soda gewaschen, hierauf einen Tag lang über frisch geschmolzenem Calciumchlorid stehen gelassen. Nach dem Abfiltrieren vom Calciumchlorid wurde der Äther im Vakuum über konzentrierter Schwefelsäure verdunsten gelassen. Als Rückstand blieb nun ein dickölіges, schwach gelblich gefärbtes Produkt, von angenehmem eigenartigem Geruch, das schwerer als Wasser war und nach mehrtägigem Stehen einen schwachen Geruch nach Essigsäure aufwies. Deshalb wurde es nochmals mit Wasser, in welchem wenig Soda gelöst war, geschüttelt. Nunmehr wurde

ein schön farbloses Produkt erhalten, das mit Äther ausgeschüttelt wurde. Der aus der ätherischen Lösung durch Verdunsten erhaltene Rückstand nahm aber bald wieder einen, wenn auch sehr schwachen, gelblichen Stich an, der wahrscheinlich durch geringe Mengen des Zersetzungsproduktes verursacht wurde.

Bei der Elementaranalyse lieferte das Acetylderivat folgende Resultate:

I. 0·1544 *g* Substanz gaben 0·3229 *g* CO_2 und 0·1035 *g* H_2O.
II. 0·1466 *g* Substanz gaben 0·3066 *g* CO_2 und 0·1020 *g* H_2O.
III. 0·1967 *g* Substanz gaben 0·4125 *g* CO_2 und 0·1357 *g* H_2O.

Daraus ergibt sich für 100 Teile Substanz:

	I.	II.	III.
C	57·03	57·04	57·20
H	7·51	7·80	7·89

Für die drei theoretisch möglichen Acetylderivate ergibt sich folgender Prozentgehalt:

	Berechnet für		
	$C_{11}H_{18}O_5$	$C_{15}H_{24}O_8$	$C_{11}H_{20}O_6$
C	57·26	54·18	53·14
H	7·73	7·29	8·14

Die Verbrennungen stimmen also unzweifelhaft für das Acetylderivat $C_{11}H_{18}O_5$.

Es waren hienach die zwei OH-Gruppen acetyliert worden, ohne daß Anlagerung von Essigsäureanhydrid an die Carbonylgruppe stattgefunden hätte.

Da von den drei möglicherweise entstehenden Acetylderivaten dieses das einzige mit unangegriffener Carbonylgruppe war, mußte es die Aldehydreaktion geben. Es wurde daher ein kleiner Teil des Produktes in warmem Ammoniak gelöst und nach Zusatz von Silbernitratlösung kurze Zeit erhitzt, worauf ein schöner Silberspiegel entstand. Es deutete also auch diese Reaktion in Übereinstimmung mit den Verbrennungsresultaten auf das Acetylderivat $C_{11}H_{18}O_5$.

Nun wurde noch eine Titration vorgenommen, und zwar auf dieselbe Weise, wie dies Wessely[1] getan hatte. Es wurden 0·1521 *g* Substanz mit dem zehnfachen der berechneten $^1/_5$ Normal-Kalilauge solange in einem Kolben erwärmt, bis die öligen Tropfen des Acetylderivates verschwunden waren und sich auch nach dem Abkühlen nicht mehr zeigten. Dann wurde mit $^1/_5$ Normal-Salzsäure zurücktitriert.

Dabei ergab sich, daß zur Neutralisation dieser 0·1521 *g* des Acetylderivates 7·0 *cm*³ $^1/_5$ Normal-Kalilauge erforderlich waren.

In 100 Teilen fanden sich daher:

	Gefunden	Berechnet für		
		$C_{11}H_{18}O_5$	$C_{15}H_{24}O_8$	$C_{11}H_{20}O_6$
Acetyl	39·61	37·38	51·81	34·68

Es stimmt also auch dieses Resultat wenigstens annähernd auf das Diacetat $C_{11}H_{18}O_5$.

Das Ergebnis obiger Untersuchung ist nun folgendes:

Wessely hatte[2] den exakten Beweis geliefert, daß dem Formisobutyraldol die Strukturformel

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\!\begin{matrix} CH_2OH \\ CHO \end{matrix}$$

zukomme.

Die Einwirkung von Acetaldehyd auf dieses Aldol war im Sinne einer der beiden folgenden Gleichungen möglich:

1. $$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\!\begin{matrix} CH_2OH \\ CHO \end{matrix} + CH_3COH = \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\!\begin{matrix} CH_2OH \\ CHOH \\ | \\ CH_2COH \end{matrix}$$

oder unter Wasseraustritt:

2. $$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\!\begin{matrix} CH_2OH \\ CHO \end{matrix} + \begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}\!\!>\!C\!-\!COH = \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\!\begin{matrix} CH_2OH \\ CH \\ \| \\ CH \\ | \\ COH \end{matrix}$$

[1] Monatshefte für Chemie, Bd. 21, p. 216 u. ff.

[2] Monatshefte für Chemie, 1900, p. 220.

Im ersteren Falle wäre also eine gesättigte, im letzteren eine ungesättigte Verbindung entstanden.

Die Resultate der Elementaranalyse und Molekulargewichtsbestimmung Schachner's, die Tatsache, daß der neue Körper Brom nicht addierte, ferner die von mir ermittelten Verbrennungsresultate des Oxims, Acetylderivates und Reduktionskörpers schließen das Entstehen einer Verbindung $C_7H_{12}O_2$ aus und stellen für den neuen Körper die Formel $C_7H_{14}O_3$ fest.

Weiters ist für die Konstitutionsformel festgestellt, daß der Körper kein doppelt gebundenes Kohlenstoffatom enthielt.

Durch die Oximierung ließ sich eruieren, daß der Körper nur ein doppelt gebundenes Sauerstoffatom enthielt; es mußte also das Acetaldehyd die doppelte Bindung des Sauerstoffatoms in der Carbonylgruppe des Formisobutyraldols aufgehoben haben, indem es dasselbe durch Abgabe eines Atoms H in eine OH-Gruppe umwandelte; die dadurch sowohl am Formisobutyraldol als auch am Acetaldehyd freiwerdende Valenz von C konnte in gegenseitige Bindung treten.

Dafür spricht ebenfalls das Resultat der Reduktion, welches die Anwesenheit von nur einer Carbonylgruppe bewies.

Aus der Zusammensetzung des Acetylderivates ergab sich die Anwesenheit von zwei Hydroxylgruppen. Es kann demnach behauptet werden, daß die Kondensation im Sinne der ersten Gleichung vor sich ging.

Zum Schlusse sei es mir gestattet, Herrn Hofrat Lieben für die freundliche Unterstützung bei dieser Arbeit aufs wärmste zu danken.

Über die Kondensation von Aminoaceton und Benzaldehyd

von

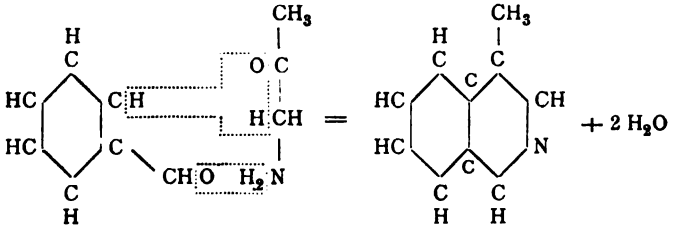
Theodor Alexander.

Aus dem chemischen Laboratorium des Hofrates Prof. Ad. Lieben an der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 16. Juni 1904.)

C. Pomeranz (Monatshefte, 15, p. 299) gelangte durch Kondensation von Amidoacetal und Benzaldehyd über Benzylidenamidoacetal zu Isochinolin; auf seine Anregung hin versuchte ich, in ähnlicher Weise durch Kondensation von Aminoaceton und Benzaldehyd zu einem Derivate des Isochinolins, nämlich zu Methylisochinolin zu gelangen.

Ich stellte mir den Verlauf der Reaktion in folgender Weise vor:



Benzaldehyd Aminoaceton Methylisochinolin.

Die Einwirkung erfolgte aber in anderer Weise und ich erhielt einen Körper, der sich sowohl durch seine empirische Formel als auch durch seine Konstitution vom Methylisochinolin unterschied. Bevor ich zur Beschreibung des Verlaufes der Kondensation übergehe, möchte ich einiges über die Darstellung des Ausgangsproduktes bemerken.

Darstellung des Ausgangsproduktes.

Ich ging aus vom Acetessigester. 45 *g* dieses Körpers wurden nach M. Ceresole (Berliner Berichte, *15*, 1328) in einer Lösung von 21 *g* KOH in 800 *g* H_2O aufgelöst und mit einer Lösung von 25 *g* $NaNO_2$ in 100 *g* H_2O versetzt. Das Gemisch wurde nach 24stündigem Stehen mit der berechneten Menge verdünnter Schwefelsäure angesäuert und ausgeäthert. Aus der ätherischen Lösung kristallisierte das Isonitrosoaceton aus. Dieser Körper wurde nach Gabriel und Pinkus (Berliner Berichte, *26*, 2198) zum Aminoaceton reduziert. In eine Lösung von 45 *g* $SnCl_2$ in zirka 65 *cm*³ Salzsäure (Dichte 1·19) wurden allmählich unter Kühlung 8·7 *g* Isonitrosoaceton eingetragen. Durch sorgfältiges mehrmaliges Einleiten von Schwefelwasserstoff in die verdünnte und erwärmte Lösung erhielt ich das Aminoacetonchlorhydrat zinnfrei in großen, farblosen, tafelförmigen Kristallen im Gegensatze zu Gabriel und Pinkus, die es als eine bräunliche Kristallmasse beschreiben. Um die Identität des erhaltenen Produktes mit dem Aminoacetonchlorhydrat nachzuweisen, führte ich eine Chlorbestimmung aus.

0·35 *g* Substanz gaben bei der Chlorbestimmung 0·4564 *g* AgCl.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $CH_3COCH_2NH_2.HCl$
Chlor ...	32·24	32·35

Kondensationsversuch.

15 *g* Aminoaceton und 18 *g* Benzaldehyd wurden allmählich unter Umschütteln mit einer Lösung von 6 *g* NaOH in 100 *g* Wasser versetzt, wobei geringe Erwärmung eintrat. Das Kondensationsprodukt wurde 24 Stunden stehen gelassen und dann im Scheidetrichter mit Äther ausgeschüttelt. Der ätherische Auszug wurde über entwässertem Natriumsulfat getrocknet und der Destillation unter vermindertem Druck unterworfen. Bei 10 *mm* Druck und 60 bis 65° C. ging als Vorlauf Benzaldehyd,

nach plötzlichem Ansteigen des Thermometers zwischen 150 und 155° eine gelbe Flüssigkeit über. Letztere wurde einer nochmaligen fraktionierten Destillation im Vakuum unterworfen und lieferte bei 10 *mm* Druck und 151° C. eine hellgelbe, ziemlich dickflüssige Flüssigkeit, die ähnlich wie gebrannter Kaffee roch und weder durch längeres Stehen über geschmolzenem Ätzkali noch durch Abkühlen in einer Kältemischung zum Erstarren gebracht werden konnte.

Da der Vorlauf ungefähr die Hälfte des ursprünglich angewendeten Benzaldehyds enthielt, schien es wahrscheinlich, daß zwei Moleküle Aminoaceton mit einem Molekül Benzaldehyd reagiert hatten, was auch später durch die Elementaranalyse bestätigt wurde. Deshalb verwendete ich bei den folgenden Kondensationen nur die Hälfte der oben angegebenen Mengen Benzaldehyds.

Analyse des Kondensationsproduktes.

I. 0·2273 *g* Substanz, der Verbrennung im Bleichromatrohr mit vorgelegtem PbO_2 unterworfen, gaben 0·6543 *g* CO_2 und 0·1423 *g* H_2O.

II. 0·2555 *g* Substanz gaben ebenso 0·7347 *g* CO_2 und 0·1652 *g* H_2O.

III. 0·1704 *g* Substanz lieferten bei der Stickstoffbestimmung nach Dumas bei 18° C. und 750 *mm* Druck 21·7 cm^3 Stickstoff.

IV. 0·2498 *g* Substanz lieferten ebenso bei 19° C. und 748 *mm* Druck 31·8 cm^3 N.

In 100 Teilen:

	Gefunden				Berechnet für $C_{13}H_{14}N_2$
	I.	II.	III.	IV.	
C	78·51	78·43	—	—	78·70
H	7·02	7·25	—	—	7·13
N	—	—	14·51	14·39	14·17

Um festzustellen, ob der gefundene Körper eine ein- oder zweisäurige Base sei, stellte ich ein Chlorhydrat von ihm dar.

Darstellung des Chlorhydrates.

Erster Versuch. Die Substanz wurde in konzentrierter Salzsäure gelöst und im Vakuum über Schwefelsäure eingedampft. Es hinterblieb selbst nach längerem Stehen eine dunkelbraune sirupartige Masse, die nicht zum Kristallisieren gebracht werden konnte. Das Chlorhydrat mußte also unter Vermeidung jeder Anwesenheit von Wasser dargestellt werden.

Zweiter Versuch. Zu diesem Zwecke wurde die Substanz in absolutem Äther gelöst und in die Lösung längere Zeit trockenes Salzsäuregas eingeleitet. Es fiel ein voluminöser gelblicher Niederschlag aus, der nach mehrmaligem Waschen mit Äther als ein rein weißer, ungemein hygroskopischer Körper erhalten wurde. Mit diesem gereinigten Produkte unternahm ich eine Chlorbestimmung.

Analyse des Chlorhydrates.

0·1891 *g* Substanz gaben bei der Chlorbestimmung 0·1176 *g* AgCl.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{13}H_{11}N_3.HCl$	Berechnet für $C_{13}H_{14}N_2.2HCl$
Cl	15·37	15·10	26·15

Die Base addiert ein Molekül Salzsäure und ist demnach einsäurig. Dieses Resultat wurde bestätigt durch das Ergebnis der Analyse des Chloroplatinates.

Darstellung des Chloroplatinates.

Der Körper wurde in konzentrierter Salzsäure gelöst und mit Platinchlorid versetzt. Es fiel ein orangegelber Niederschlag aus, der in Wasser wenig löslich war und nach dem Umkristallisieren aus Alkohol zur Analyse verwendet wurde.

Analyse des Chloroplatinates.

I. 0·2203 *g* Substanz gaben bei der Platinbestimmung 0·0532 *g* Pt.

II. 0·2020 *g* Substanz gaben ebenso 0·0491 *g* Pt.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $(C_{13}H_{14}N_2.HCl)_2PtCl_4$
	I.	II.	
Pt	24·18	24·30	24·17

Die Base zeigt also auch hier ihre einsäurige Natur. Um einen weiteren Einblick in die Eigenschaften und in die Konstitution der Base zu gewinnen, versuchte ich, sie zu reduzieren.

Reduktion des Körpers $C_{13}H_{14}N_2$.

Erster Versuch. Die Base wurde mit Natrium und absolutem Äthylalkohol an dem Rückflußkühler erhitzt. Ich verwendete hier und bei der folgenden Reduktion einen großen Überschuß von Natrium, um die Reduktion möglichst vollständig eintreten zu lassen. Nach dem Abdestillieren des Alkohols wurde das Reaktionsprodukt der fraktionierten Destillation unter vermindertem Druck unterworfen. Der übergehende Körper erwies sich schon äußerlich (durch Farbe, Geruch und Siedepunkt) als die ursprüngliche unveränderte Base, was durch das Ergebnis der Elementaranalyse bestätigt wurde.

0·2725 *g* Substanz gaben bei der Verbrennung 0·7875 *g* CO_2 und 0·1714 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{13}H_{14}N_2$
C	78·81	78·70
H	7·05	7·13

Ich versuchte also jetzt die Reduktion in anderer Weise.

Zweiter Versuch. Der Körper $C_{13}H_{14}N_2$ wurde mit Natrium in amylalkoholischer Lösung längere Zeit am Rückflußkühler erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion und nach dem Erkalten wurde das Reaktionsprodukt mit Wasser versetzt und im Scheidetrichter gut durchgeschüttelt. Nun wurde die amylalkoholische Lösung vom Wasser getrennt und mit K_2CO_3 getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Amylalkohols wurde der Rückstand der fraktionierten Destillation im Vakuum unterworfen. Bei 11 *mm* Druck ging um 153° C. ein fast farbloser,

ziemlich leichtflüssiger Körper von schwachem aromatischen Geruch über.

Analyse des Reduktionsproduktes.

I. 0·2348 *g* Substanz gaben der Verbrennung im Bleichromatrohr mit vorgelegtem PbO_2 unterworfen 0·6565 *g* CO_2 und 0·2098 *g* H_2O.

II. 0·273 *g* Substanz gaben ebenso 0·765 *g* CO_2 und 0·2482 *g* H_2O.

III. 0·2155 *g* Substanz gaben bei der Stickstoffbestimmung nach Dumas bei 21° C. und 750 *mm* Druck 26·7 cm^3 N.

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_{13}H_{20}N_2$
	I.	II.	III.	
C	76·25	76·40	—	76·36
H	10·02	10·10	—	9·89
N	—	—	13·91	13·74

Wie das Ergebnis der Elementaranalyse zeigt, erfolgte die Reduktion unter Aufnahme von sechs Wasserstoffatomen.

Um festzustellen, ob das Reduktionsprodukt ein- oder zweisäurig sei, stellte ich auch von ihm ein Chlorhydrat dar.

Chlorhydrat des Reduktionsproduktes.

Das Chlorhydrat des Reduktionsproduktes wurde auf dieselbe Weise wie oben dargestellt und als ein weißer, kristallisierter, sehr hygroskopischer Körper erhalten.

Analyse des Chlorhydrates.

0·325 *g* Substanz lieferten bei der Chlorbestimmung 0·3345 *g* AgCl.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{13}H_{20}N_2 . 2HCl$
Cl	25·44	25·58

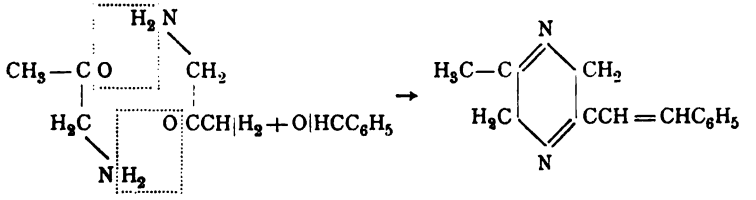
Das Chlorhydrat des Reduktionsproduktes entsteht demnach durch Anlagerung von zwei Molekülen Salzsäure, während die nicht reduzierte Base bloß ein Molekül Salzsäure addiert.

Um zu ermitteln, ob der Benzolkern des Benzaldehyds unverändert geblieben ist oder ob er durch das Aminoaceton substituiert wurde, versuchte ich, die Base zu zersetzen.

Zersetzung von $C_{13}H_{14}N_2$.

Da der Körper in Salzsäure unzersetzt löslich war, erhitzte ich ihn in einem Bombenrohre mit viel Wasser, dem einige Tropfen Salzsäure beigemengt waren, 6 Stunden lang auf ungefähr 180°. Dabei trat eine teilweise Verharzung ein. Nach dem Öffnen der Bombe destillierte ich den Bombeninhalt mit Wasserdampf im Kohlensäurestrom über; im Destillate befanden sich ölige Tropfen, die sich schon durch ihren Geruch als Benzaldehyd zu erkennen gaben. Ich stellte ihr Phenylhydrazon dar, welches den Schmelzpunkt 156° besaß und sich dadurch mit dem des Benzaldehyds als identisch erwies.

Aus den Ergebnissen der Elementaranalyse geht hervor, daß sich zwei Moleküle Aminoaceton mit einem Molekül Benzaldehyd unter Austritt von drei Molekülen Wasser kondensiert haben. Nun ist aus Aminoaceton durch Kondensation bei Gegenwart eines Oxydationsmittels das Dimethylpyrazin erhalten worden. Es ist also zu vermuten, daß der aus Aminoaceton und Benzaldehyd erhaltene Körper, der sich vom Dimethylpyrazin außer durch Ersatz von zwei Wasserstoffatomen durch die Gruppe $=CHC_6H_5$ noch durch den Mehrgehalt von zwei Wasserstoffatomen unterscheidet, ein Kondensationsprodukt eines Dihydrodimethylpyrazins mit Benzaldehyd vorstellt. Man kann sich den Verlauf der Reaktion vielleicht in folgender Weise versinnlichen:



Diese Annahme findet ihre Bestätigung darin, daß das Dimethylpyrazin eine einsäurige Base ist, nach der Reduktion

aber, die unter Aufnahme von sechs Wasserstoffatomen erfolgt, zwei Moleküle Salzsäure addiert. Dasselbe ist aber auch der Fall bei dem Körper, den ich aus Aminoaceton und Benzaldehyd erhielt: vor der Reduktion einsäurig, addiert er nach der Reduktion, die unter Aufnahme von sechs Wasserstoffatomen erfolgt, zwei Moleküle Salzsäure.

Zum Schlusse drängt es mich, meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Hofrat Prof. Lieben und Herrn Dr. C. Pomeranz, für ihre unermüdliche Hilfe mit Rat und Tat meinen tiefgefühlten Dank auszusprechen.

Die Darstellung von Alkoholen durch Reduktion von Säureamiden

(II. Teil)

von

R. Scheuble und **E. Loebl.**

Aus dem chemischen Laboratorium des Hofrates Prof. Adolf Lieben an der k. k. Universität in Wien.

(Mit 1 Textfigur.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Juli 1904.)

Der I. Teil dieser Arbeit[1] hatte die Amide der Sebacinsäure, Korksäure, Stearinsäure, Palmitinsäure und Laurinsäure umfaßt; wir haben nunmehr unsere Untersuchungen mit gleichem Erfolg auf die Amide der Azelaïnsäure, Önanthylsäure, Normalvaleriansäure, Methyläthylessigsäure, Trimethylessigsäure und Essigsäure ausgedehnt. Hiermit können wir unsere Arbeit für die Reihe der einbasischen Fettsäuren als abgeschlossen betrachten; denn da unter den von uns studierten Gliedern derselben die verschiedensten Molekulargrößen vertreten sind und sich alle in ihrem Verhalten eng aneinander anschließen, so ist es ein leichtes, das Verhalten eines beliebigen Zwischengliedes vorauszusehen. Aus der Gruppe der Valeriansäuren haben wir sogar drei Isomere geprüft, und zwar eine Säure mit primärem, eine solche mit sekundärem und eine mit tertiärem Radikal:

$$C_3H_7 . CH_2 . CO_2H$$

(Normalvaleriansäure),

[1] Monatshefte für Chemie, *25*, 341 (1904).

$$\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\right\} CH.CO_2H$$

(Methyläthylessigsäure),

$$\left.\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\right\} C.CO_2H$$

(Trimethylessigsäure).

Es war ja nicht unwahrscheinlich, daß sich solche Säuren bei der Reduktion verschieden verhalten würden. Tatsächlich zeigte ja auch die Trimethylessigsäure, die Säure mit tertiärem Radikal, gegenüber den andern gewisse Anomalien.

Lösungsmittel.

Bei der Reduktion der Azelaïnsäure und Önanthylsäure konnten wir noch genau dasselbe Verfahren einhalten, das sich bei den früher studierten Säuren als praktisch erwiesen hatte, und uns des Amylalkohols als Lösungsmittel bedienen. Das war bei den drei Valeriansäuren selbstverständlich nicht mehr möglich. Wir suchten daher zunächst nach einem andern Lösungsmittel. Vor allem hofften wir, Phenol, Eisessig oder überhaupt einen Stoff saurer Natur an Stelle des Amylalkohols setzen zu können, da dann die Trennung von den Reduktionsprodukten sich sehr einfach gestaltet hätte. Leider erwiesen sich die genannten Substanzen als ganz unbrauchbar, da weder bei Verwendung von siedendem Phenol und Natrium noch von Natrium und siedendem Eisessig irgend welche Reduktionsprodukte der Säureamide konstatiert werden konnten.

An dieser Stelle mögen einige Bemerkungen über die Technik der Reduktion mit metallischem Natrium in siedender Phenol- und Eisessiglösung Platz finden. Phenol nimmt selbst in der Siedehitze nur sehr wenig Natrium auf; auf einen Gewichtsteil Natrium müssen über 20 Gewichtsteile Phenol gerechnet werden, weil die anfangs heftige Reaktion bald sehr träge wird und schließlich durch massenhafte Abscheidung von Phenolat zum Stillstande kommt. Siedender Eisessig reagiert keineswegs sehr heftig mit Natrium. Die Reaktion ist ganz gefahrlos; nur

gegen Schluß, wenn die Lösung schon viel Acetat enthält und dickflüssig wird, beobachtet man manchmal ein Erglühen der neu eingetragenen Natriumstücke. Auf einen Gewichtsteil Natrium müssen etwa 15 Gewichtsteile Eisessig verwendet werden.

Wegen der Mißerfolge mit sauren Lösungsmitteln mußten wir zu den alkoholischen zurückkehren. Wir haben außer dem Amylalkohol auch den Äthylalkohol und den sekundären Oktylalkohol verwendet.

Der Amylalkohol ließ sich einerseits noch bei der Reduktion des Önanthylsäureamids mit Erfolg verwenden, obwohl der Heptylalkohol nur um 44° höher siedet; andrerseits ließ sich der bloß um 50° niedriger siedende Äthylalkohol aus seiner Mischung mit viel Amylalkohol ohne große Schwierigkeit rein gewinnen. Die Anwendung des Amylalkohols ist deswegen sehr bequem, weil er von selbst eine auf der wässerigen Lösung schwimmende Ölschichte bildet, wodurch in der Regel die Trennung der Reduktionsprodukte eine sehr einfache wird. Auf einen Gewichtsteil Natrium kommen 10 Gewichtsteile Amylalkohol.

Der Äthylalkohol ist nach dem Amylalkohol das empfehlenswerteste Lösungsmittel. Mit Hilfe eines guten Dephlegmators konnten wir ihn noch ohne Verluste von dem bloß um 35° höher siedenden Tertiärbutylcarbinol abdestillieren. Wenn man den Äthylalkohol in demselben Verhältnisse zum Natrium anwendet, wie den Amylalkohol, also 10 Teile auf einen Teil, so bleiben die Ausbeuten wesentlich hinter denen bei der Reduktion in amylalkoholischer Lösung zurück.[1] Der Äthylalkohol nimmt aber leicht noch mehr Natrium auf; auf einen Teil Natrium braucht man nur 6 bis 7 Teile Äthylalkohol. Bei diesem Verhältnisse werden die Ausbeuten beträchtlich erhöht und erreichen dieselbe Höhe wie bei Verwendung des Amylalkohols. Wir haben dies durch einen eigens zu diesem Zweck angestellten Versuch mit dem Laurinsäureamid bewiesen. Herr V. Neustädter war so freundlich, diesen Versuch auszuführen, wofür wir ihm bestens danken. Es liegen somit drei Versuche mit dem Laurinsäureamid vor. Wir

[1] Vergl. I. Teil, p. 352.

nahmen jedesmal die gleiche Natriummenge (das Dreifache der theoretischen); beim ersten Versuche wurde das Natrium in das zwölffache Gewicht an Amylalkohol eingetragen, beim zweiten in das zwölffache Gewicht an Äthylalkohol, beim dritten in das sechsfache Gewicht an Äthylalkohol.

Die Ausbeuten an Dodecylalkohol waren folgende:

Erster Versuch (12 Teile Amylalkohol)..... 25%.
Zweiter Versuch (12 Teile Äthylalkohol).... 12%.
Dritter Versuch (6 Teile Äthylalkohol)..... 30%.

Wir haben aber in allen Fällen, wo der Siedepunkt des Reduktionsproduktes es erlaubte, die Anwendung des Amylalkohols vorgezogen, da er eine bequeme Aufarbeitung der Produkte gestattet, während man bei Benützung des Äthylalkohols zur Extraktion mit Äther oder zur Destillation mit Wasserdampf seine Zuflucht nehmen muß.

Der sekundäre Oktylalkohol (Siedepunkt 179·5°) kann zur Reduktion von Amiden dienen, deren zugehörige Alkohole um mindestens 40 bis 50° tiefer sieden. Es ist aber die fraktionierte Destillation selbst bei noch größerer Differenz der Siedepunkte ziemlich umständlich und mit Verlusten verbunden. Auch scheint es, als ob die Reduktion der Amide in oktylalkoholischer Lösung mehr zur Bildung von Aminen als von Alkoholen neigen würde. Schließlich stellt sich die Anwendung des Oktylalkohols ziemlich teuer, weil bei jeder Reduktion durch das Natrium ein Teil des Alkohols (etwa 1%) zu hochmolekularen Verbindungen kondensiert wird und weil das völlige Trocknen des Oktylalkohols nur mit erheblichen Verlusten sich bewerkstelligen läßt.[1] Auf einen Teil Natrium nimmt man 10 Teile Oktylalkohol.

In amylalkoholischer Lösung haben wir bisher reduziert die Amide der Sebacinsäure, Azelaïnsäure, Korksäure, der Stearinsäure, Palmitinsäure, Laurinsäure, Önanthylsäure und Essigsäure; in äthylalkoholischer Lösung die Amide der

[1] Der Oktylalkohol läßt sich durch Natrium, Kaliumcarbonat, Baryumoxyd nicht vollständig entwässern.

Laurinsäure und der drei isomeren Valeriansäuren (Normalvaleriansäure, Methyläthylessigsäure, Trimethylessigsäure); in oktylalkoholischer Lösung die Amide der Normalvaleriansäure und Trimethylessigsäure.

Enneamethylenglykol aus Azelaïnsäureamid.

Das Amid wurde nach dem Aschan'schen Verfahren[1] bereitet. Ausbeute fast 60%.

Die Reduktion konnte genau so ausgeführt werden, wie die des Sebacinsäureamids.[2] Auf 50 *g* Amid nahmen wir 100 *g* Natrium, d. i. das Doppelte der theoretischen Menge, und 1000 *g* Amylalkohol. Besonders zu bemerken ist nur, daß wir hier die Abscheidung einer festen Natriumverbindung des Amids nicht beobachten konnten, wie dies beim Sebacinsäure- und Korksäureamid der Fall war. Wir erhielten 15 *g* Glykol.

Die Ausbeute an Glykol beträgt somit, auf die Gesamtmenge des Amids bezogen,[3] fast 35% der theoretischen, auf verbrauchtes Amid bezogen, nahezu 50%. 25% der dem Amid entsprechenden Säure können regeneriert werden. Einbasische Säuren (Oxysäuren) entstehen ebensowenig wie bei dem Sebacinsäure- und Korksäureamid. Die Ausbeute an Diamin ist eine ganz minimale.

Das Enneamethylenglykol (Nonan 1-9-diol), über das bisher in der Literatur noch keine Angaben zu finden waren, ist in seinen physikalischen Eigenschaften seinen Homologen, dem Dekan 1-10-diol und dem Oktan 1-8-diol vollkommen ähnlich. Sein Schmelzpunkt beträgt 45·5°, liegt also tiefer als der seiner beiden Nachbarn in der Reihe der normalen biprimären Glykole (Dekamethylenglykol 70°, Oktomethylenglykol 60°). Diese Gesetzmäßigkeit, daß in homologen Reihen die Glieder mit ungerader Zahl von Kohlenstoffatomen niedrigere Schmelzpunkte zeigen als die unmittelbar vorangehenden Glieder mit gerader Kohlenstoffatomzahl, ist unseres Wissens bisher nur für Säuren beobachtet worden. Sie bestätigt sich

---

[1] B. *31*, 2344.

[2] Monatshefte für Chemie, *24*, 623 (1903).

[3] Bezüglich der Berechnungsweise der Ausbeuten vergl. I. Teil, p. 342.

hiermit auch bei den zweiwertigen Alkoholen. Der Siedepunkt des Nonan-1-9-diols liegt unter einem Drucke von 15 *mm* bei 177° (korr.).

Die Zusammensetzung und Konstitution des Körpers wurde durch Elementaranalyse, Darstellung des Essigsäureesters, Molekulargewichtsbestimmung und Oxydation zur Azelaïnsäure sichergestellt.

Die Elementaranalyse ergab:

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_{20}O_2$
C.....	67·22	67·42
H.....	12·82	12·61
O.....	19·96	19·97

Das Diacetat ($C_9H_{18}[C_2H_3O_2]_2$) wurde durch kurzes Kochen des Glykols mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat erhalten. Es ist bei Zimmertemperatur flüssig und siedet unter 9 *mm* bei 161°. Durch quantitative Verseifung mit titrierter alkoholischer Kalilauge ermittelten wir den Prozentgehalt an Acetyl. Wir fanden 35·43%; die Rechnung ergibt 35·25%.

Das Molekulargewicht wurde durch Ermittlung der Dampfdichte nach Bleier und Kohn bei einem Drucke von 9 *mm* mit Naphthalin als Heizflüssigkeit bestimmt. Wir fanden 168·3, eine Zahl, die mit der für die Formel $C_9H_{20}O_2$ berechneten (160·2) genügend übereinstimmt.

Bei der Oxydation mit der theoretischen Menge Kaliumpermanganat in schwach alkalischer Lösung erhielten wir eine Säure, deren Identität mit Azelaïnsäure durch Bestimmung des Schmelzpunktes und Titration bewiesen wurde.

Das Diamin konnte ins Chloroplatinat übergeführt und dieses analysiert werden:

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_{24}N_2PtCl_6$
Pt.....	32·70	34·31

Eine genauere Bestimmung konnte bei der geringen verfügbaren Menge der Substanz gar nicht erwartet werden.

Heptylalkohol aus Önanthylsäureamid.

Das Amid stellten wir nach dem Aschan'schen Verfahren dar, da es sich in Wasser noch hinreichend schwer löst. Ausbeute 60%.

Die Trennung der Reduktionsprodukte kann hier ähnlich wie beim Sebacinsäureamid geschehen; die Überführung der unveränderten Säure ins Baryumsalz, wozu wir bei den höhern Fettsäuren gezwungen waren, läßt sich hier vermeiden, weil das önanthylsaure Natrium bereits in Wasser wesentlich leichter löslich ist als in Amylalkohol und diesem durch wiederholtes Ausschütteln mit Wasser völlig entzogen werden kann. Davon haben wir uns durch folgenden Versuch überzeugt.

1·34 *g* önanthylsaures Natrium wurden in 50 *g* Wasser gelöst und dieses mit 50 *g* Amylalkohol durchgeschüttelt. Nachher fanden sich in der amylalkoholischen Schichte nur 0·14 *g*, im Wasser 1·2 *g*. Ebenso gelingt es, das Heptylamin der amylalkoholischen Lösung durch Ausschütteln mit sehr verdünnter Salzsäure zu entziehen, doch muß das Ausschütteln öfters wiederholt werden. Auch hiefür haben wir einen ähnlichen Vorversuch gemacht und gefunden, daß 1·42 *g* Heptylaminchlorhydrat zwischen 50 *g* zwanzigstelnormaler Salzsäure und 50 *g* Amylalkohol sich derart verteilt, daß die salzsaure Lösung 0·55 *g* und der Amylalkohol 0·87 *g* enthält.

50 *g* Önanthylsäureamid werden in 1070 *g* Amylalkohol gelöst, dieser zum Sieden erhitzt und 107 *g* Natrium allmählich eingetragen. Nach dem Verschwinden des Natriums werden in die etwas abgekühlte Masse 1000 *g* Wasser gegossen und das Gemisch mehrere Stunden lang unter Rückflußkühlung gekocht. Die beiden Schichten werden hierauf getrennt. Die alkoholische wird mehrmals mit kleinen Wassermengen ausgeschüttelt; diese fügt man dann zu der Hauptmenge der wässerigen Lösung hinzu und kann daraus durch Ansäuern mit Salzsäure die Önanthylsäure abscheiden.

Die alkoholische Lösung enthält jetzt nebeneinander das Heptylamin und den Heptylalkohol. Sie wird mit mehreren Portionen etwa zehntelnormaler Salzsäure ausgeschüttelt, von der Salzsäure getrennt, mit Pottasche getrocknet und schließlich unter Benützung eines Dephlegmators abdestilliert. Zuerst destilliert man aus einem großen Kolben die Hauptmenge des Amylalkohols ab; dann füllt man den Rückstand in einen kleinen Kolben um und isoliert den Heptylalkohol durch ein- oder zweimaliges Fraktionieren. Wir erhielten 13 *g*. Die salzsaure Lösung enthält das Heptylaminchlorhydrat. Sie wird auf dem Wasserbad eingedampft und das Chlorhydrat durch Kristallisation aus Ätheralkohol gereinigt.

Die Ausbeute an Heptylalkohol betrug somit 30% der theoretischen oder, auf verbrauchtes Amid bezogen, gegen 45%. Die Menge des Heptylamins betrug 6%. 32% der Önanthylsäure konnten zurückgewonnen werden.

Der Heptylalkohol zeigte einen völlig konstanten Siedepunkt (175°) und war daher zweifellos rein. Doch konnten wir keine gut stimmende Elementaranalyse erzielen, indem bei vier Analysen in sonderbarer Übereinstimmung der Kohlenstoffgehalt um etwa 1% zu niedrig war. Eine Verunreinigung durch Amylalkohol lag sicher nicht vor, weil diese bei öfterem Fraktionieren sich gewiß vermindert hätte. Wahrscheinlich ist vielmehr, daß dem Alkohol konstant ein kleiner Wassergehalt anhaftete, der durch Destillation über Natrium nicht entfernt werden konnte. In dieser Ansicht wurden wir auch durch die später gemachte Beobachtung bestärkt, daß sich auch der sekundäre Oktylalkohol nicht durch Destillation über Natrium trocken erhalten läßt.

Es sei gleich an dieser Stelle bemerkt, daß wir bei allen noch kohlenstoffärmeren Alkoholen denselben Schwierigkeiten begegneten. Eine verläßliche Trocknung, die eine richtige Elementaranalyse ermöglicht, ist sehr schwer ausführbar. Wir haben daher in den meisten Fällen von der Elementaranalyse abgesehen und den Alkohol auf andre Weise identifiziert.

Von dem neben dem Heptylalkohol entstandenen Heptylamin konnte das Chloroplatinat dargestellt und analysiert werden. Es ergaben sich:

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{36}N_2PtCl_6$
Pt.....	29·72	30·44

Darstellung der Amide der Valeriansäuren.

Die Amide der Valeriansäuren sind in Wasser ziemlich leicht löslich; sie konnten daher nicht nach der bisher von uns angewendeten Methode dargestellt werden. Aschan[1] empfiehlt zur Darstellung derartiger in Wasser löslicher Amide ihre wässerige Lösung, die man durch Eintropfen des rohen Säurechlorids in Ammoniak erhält, zur Trockene zu verdunsten und aus dem Rückstande das Amid mittels Alkohol zu extrahieren. Doch sind die Ausbeuten dabei — wie Aschan selbst angibt — sehr schlechte, teils wegen der Flüchtigkeit der Amide mit Wasserdampf, teils wegen partieller Verseifung. Wir haben nun die Aschan'sche Methode für alle in Wasser löslichen Amide in vorteilhafter Weise abgeändert, wodurch wir bis 85prozentige Ausbeuten erhielten.

Das ganz nach der Aschan'schen Vorschrift[2] bereitete rohe Säurechlorid wird langsam in wässeriges Ammoniak vom spezifischen Gewichte 0·91 eingetropft. Man nimmt davon etwa das Sechsfache der theoretischen Menge, z. B. auf je 100 *g* Valeriansäure, die ins Chlorid übergeführt werden, etwa $1^1/_2$ *l*. Vor dem Eintropfen und während desselben ist das Ammoniak gut mit Eis zu kühlen; die Temperatur der Flüssigkeit soll $+10°$ nicht überschreiten. Empfehlenswert ist es, während des Eintropfens des Säurechlorids konstant Ammoniakgas in die mit Eis gekühlte Lösung einzuleiten, damit deren Sättigung stets die größtmögliche bleibt. Man erzielt indessen auch ohne

---

[1] B. *31*, 2344.

[2] Man mischt die Säure mit dem 1·7fachen der theoretischen Menge PCl_3, erhitzt kurz auf dem Wasserbade, läßt das Gemisch dann längere Zeit unter Eiskühlung stehen und gießt schließlich die aus dem Säurechlorid und überschüssigem PCl_3 bestehende Flüssigkeit von der zähflüssig gewordenen phosphorigen Säure ab.

letztere Maßregel schöne Ausbeuten, wenn man die übrigen Vorschriften einhält. Während des Eintropfens des Chlorids pflegt sich etwas festes Amid abzuscheiden; dieses geht aber bald wieder in Lösung. Sollte jedoch ein fester Niederschlag sich dauernd erhalten, so filtriert man ihn ab, wäscht kurz mit kaltem Wasser nach, preßt ab und trocknet das Amid schließlich im Vakuum. Die klare Lösung, welche dann stets noch die Hauptmenge enthält, wird nun im Schacherl'schen Apparate mit Äther extrahiert. Der Extraktionsprozeß dauert lange, weil die Amide in Äther wenig löslich sind; um ihn zu vollenden, läßt man den Apparat mehrere Tage hindurch in Tätigkeit.

Man gewinnt so ohne Schwierigkeit die Amide in Ausbeuten von 80 bis 90% der Theorie; sie sind unmittelbar nach der Bereitung fast völlig rein. Eventuell kann man sie noch umkristallisieren, die Valeramide am besten aus Äther. Wie man sieht, ist also auch die Darstellung der wasserlöslichen Amide, bei denen die überaus einfache und mühelose Aschansche Methode versagt, kaum schwieriger und liefert nahezu die theoretischen Ausbeuten.

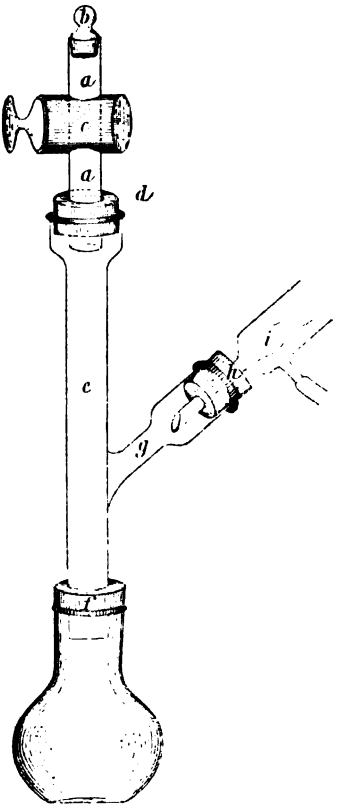
Normalamylalkohol aus Normalvaleramid durch Reduktion in Oktylalkohol.

Die Normalvaleriansäure wurde von der Firma Kahlbaum in Berlin bezogen. Aus 100 *g* Säure erhielten wir nach dem oben beschriebenen Verfahren 84 *g* Amid. Den Schmelzpunkt des normalen Valeramids fanden wir in Übereinstimmung mit einer Angabe Hofmann's[1] bei 100°.

Der sekundäre Oktylalkohol, der gleichfalls von Kahlbaum bezogen wurde, zeigte bei der ersten Destillation nach einem kleinen wasserhältigen Vorlauf einen konstanten Siedepunkt von 179°. Wie schon einmal erwähnt wurde, ist die Trocknung des Alkohols weder mit Natrium noch mit Kaliumcarbonat o. dgl. vollständig zu erreichen; wir suchten daher,

[1] B. *17*, 1406. Eine ältere Angabe von Weidel und Ciamician (B. *13*, 69) beziffert den Schmelzpunkt mit 114 bis 116° und ist offenbar unrichtig.

soweit es ging, die Trocknung durch wiederholte Destillation zu erzielen. Bei der Reduktion hält man die Temperatur anfänglich nur bei zirka 130° und steigert sie erst gegen Schluß, um die völlige Auflösung des Natriums zu erzielen. Diese Vorsicht erscheint dadurch begründet, daß, wie eigens von uns angestellte Versuche ergaben, das Natriumoktylat nahe dem Siedepunkte des Oktylalkohols das Amid rasch unter Abspaltung von Ammoniak zersetzt.



Da das bei der Reduktion entstehende Normalamylamin (Siedepunkt 103°) ein ziemlich flüchtiger Körper ist, mußten wir befürchten, daß der Wasserstoffstrom einen Teil desselben entführen könnte. Die Reduktion geschah daher unter hermetischer Absperrung mit Salzsäure, wozu wir uns des in der nebenstehenden Figur abgebildeten Apparates bedienten. *a* ist ein kurzes, zirka 3 *cm* weites Glasrohr, das oben durch einen Glasstöpsel (*b*) verschließbar ist. In dieses Rohr ist in der Mitte ein eingeschliffener Glashahn (*c*) von besonders großen Dimensionen eingesetzt. Die Bohrung dieses Hahnes (der vorteilhaft hohlgeblasen wird) ist ebenso weit wie das Glasrohr *a* und bietet in ihrem Innern für ziemlich große Natriumstücke Raum. Mittels des Korkes *d* ist das Rohr *a* luftdicht an den Tubus *e* angesetzt, der genügend hoch ist, damit keine heißen Dämpfe bis zum Glashahn emporsteigen und diesen gefährden. Die innere Weite des Tubus ist die gleiche wie die des Rohres *a*;

mittels des Korkes *f* ist er in den Kolben eingepaßt, in dem die Reduktion vorgenommen wird. Der Tubus trägt ferner ziemlich tief unten den schräg nach aufwärts gerichteten Ansatz *g*, in den mit Hilfe des Korkes *h* der Rückflußkühler (*i*) eingepaßt ist. Soll ein Natriumstück in den Kolben befördert werden, so stellt man zuerst die Bohrung des Hahnes horizontal, so daß der Innenraum des Apparates nach oben hin abgeschlossen ist; dann öffnet man den Stöpsel *b* und bringt das Natriumstück in den Raum zwischen diesem und dem Glashahne. Man schließt nun den Stöpsel und dreht den Hahn um 90°; das Natriumstück fällt nun durch den Tubus in den Kolben. Wie man leicht sieht, kann beim Eintragen eines Natriumstückes höchstens die minimale Menge von Gasen und Dämpfen entweichen, welche der Hahn in seiner Bohrung faßt. Die entweichenden Gase sind daher gezwungen, ihren Weg durch den Rückflußkühler zu nehmen und die an diesen angeschalteten Waschflaschen (deren Konstruktion ein Zurücksteigen des Inhaltes ausschließen soll) zu passieren.

40 *g* Normalvaleramid werden in 730 *g* Oktylalkohol gelöst, dieser auf 130° erhitzt und dann 73 *g* Natrium, also das Doppelte der theoretischen Menge, allmählich eingetragen. Vor dem Rückflußkühler befinden sich drei Waschflaschen, die mit einer zur Bindung des ganzen im Amid enthaltenen Stickstoffs (in Form von Ammoniak oder Amin) hinreichenden Menge von Salzsäure beschickt werden. Wenn alles Natrium verbraucht ist, läßt man die Masse sich auf etwa 100° abkühlen und fügt dann vorsichtig durch den Tubus etwa 700 *g* Wasser hinzu. Hierauf erhält man das Gemisch einige Stunden im Kochen, wobei stets die Waschflaschen vorgeschaltet bleiben. Dann trennt man beide Flüssigkeitsschichten und schüttelt die alkoholische noch einmal mit wenig Wasser aus. Der Oktylalkohol enthält dann das Amylamin und den Amylalkohol, die wässerige Lösung das Natriumsalz der unverändert gebliebenen Valeriansäure. Letztere kann durch Ansäuern mit Salzsäure und Ausäthern zurückgewonnen werden. Der Oktylalkohol wird nun mit verdünnter Salzsäure ausgeschüttelt. Dabei geht das Amin als Chlorhydrat vollständig in die salzsaure Lösung.

Letztere wird mit dem Inhalte der bei der Reduktion und Verseifung vorgeschalteten Waschflaschen vereinigt und auf dem Wasserbade zur Trockene eingedampft. Den Rückstand, der aus Amylaminchlorhydrat und Chlorammon besteht, nimmt man in möglichst wenig Wasser auf und fügt dann viel Alkohol hinzu, wodurch der größte Teil des Chlorammons gefällt wird. Man filtriert letzteres ab und verdampft das klare Filtrat unter Zusatz von etwas Salzsäure neuerlich auf dem Wasserbade. Der trockene Rückstand wird jetzt mit absolutem Alkohol extrahiert, wobei das Aminchlorhydrat rasch und vollständig in Lösung geht, während das Chlorammon quantitativ zurückbleibt.

Die oktylalkoholische Lösung wird mit Pottasche so vollständig als möglich getrocknet und hierauf der fraktionierten Destillation mit Dephlegmator unterworfen. Man destilliert zuerst solange einen Vorlauf ab, bis das Thermometer den genauen Siedepunkt des Oktylalkohols zeigt. Diesen Vorlauf behandelt man ebenso ein zweites- und ein drittes Mal und beginnt dann mit dem eigentlichen Fraktionieren. Wir erhielten schließlich 4 *g* reinen Normalamylalkohols mit einem Siedepunkt von 136 bis 139°.

Die Ausbeute an Alkohol beträgt somit nur gegen 12% der theoretischen. Vermutlich bildet sich bei der Reduktion noch etwas mehr, geht aber durch das Fraktionieren verloren. Die Ausbeute an Amin ist ansehnlich, sie beträgt über 20% der theoretischen. Beide Zahlen sind auf die Gesamtmenge des Amids bezogen. Von der unveränderten Valeriansäure konnten 20% zurückgewonnen werden.

Die Reinheit des Normalamylalkohols wurde durch die Elementaranalyse gezeigt.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_5H_{12}O$
C.....	68·41	68·09
H.....	13·86	13·75
O	17·73	18·16

Das Amylamin wurde durch Darstellung und Analyse des Chloroplatinats identifiziert.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{28}N_2PtCl_6$
Pt.....	33·17	33·36

Tertiärbutylcarbinol aus dem Amide der Trimethylessigsäure durch Reduktion in Oktylalkohol.

Die Trimethylessigsäure stellten wir mit einigen Abweichungen nach der Vorschrift Glücksmann's[1] dar. Man oxydiert Pinakolin ($[CH_3]_3C.CO.CH_3$) zuerst mit der theoretischen Menge Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung zur Trimethylbrenztraubensäure ($[CH_3]_3C.CO.COOH$). Diese haben wir jedoch nicht isoliert, wie Glücksmann es tat, sondern in der verdünnten Lösung, in der sie vorlag, sofort mit Chromsäure weiter zur Trimethylessigsäure ($[CH_3]_3.C.COOH$) oxydiert.

Zu 140 *g* Pinakolin, das in wenig Wasser suspendiert wird, läßt man eine Lösung von 440 *g* Kaliumpermanganat und 140 *g* Ätznatron in 14 *l* Wasser innerhalb mehrerer Stunden unter stetigem Schütteln zufließen. Die Lösung wird hierauf auf dem Wasserbade stark eingeengt, wobei gleichzeitig der abgeschiedene Braunstein eine zum Filtrieren geeignetere Beschaffenheit annimmt. Man saugt die Flüssigkeit hierauf möglichst heiß ab.

Der Braunstein wird vorteilhaft nochmals mit alkalihältigem Wasser ausgekocht und nochmals abfiltriert. Die beiden Filtrate sollen vereinigt etwa 6 bis 8 *l* ausmachen. Nun säuert man mit Schwefelsäure an und fügt eine Lösung von 100 *g* Kaliumbichromat und 150 *g* Schwefelsäure in wenig Wasser hinzu. Die anfangs rein gelbe Farbe schlägt alsbald in dunkelbraunrot um. Man erwärmt noch kurze Zeit auf zirka 50° und zerstört dann die überschüssige Chromsäure mit Sulfitlauge. Die Flüssigkeit wird hierauf im Schacherl'schen

[1] Monatshefte für Chemie, *10*, 770 (1889).

Apparate mehrere Tage hindurch mit Äther extrahiert. Der ätherische Auszug wird dann mit Na_2SO_4 getrocknet und destilliert, wobei zuletzt bei 164° die Trimethylessigsäure übergeht. Sie ist nach der einmaligen Destillation so rein, daß sie rasch in der Vorlage erstarrt. Wir erhielten 73 *g*, d. i. etwa die Hälfte der theoretischen Ausbeute.

Das Amid der Trimethylessigsäure wurde wie das der Normalvaleriansäure bereitet. Ausbeute 85 %.

Zur Reduktion bedienten wir uns desselben Apparates, den wir gelegentlich der Reduktion des Normalvaleramids beschrieben haben. Auf 30 *g* Amid nahmen wir 550 *g* Oktylalkohol und 55 *g* Natrium, also wieder das Doppelte der theoretischen Menge. Das Verfahren war genau dasselbe wie beim normalen Valeramid. Es konnten nur 2 *g* reines Tertiärbutylcarbinol isoliert werden. Dieses erstarrte bei der letzten Fraktionierung bereits während der Destillation im Rohre des Kolbens.

Die Ausbeute an Alkohol ist somit niedriger als beim normalen Valeramid, obwohl man annehmen muß, daß die Isolation des Tertiärbutylcarbinols aus dem Oktylalkohol mit geringeren Verlusten verbunden ist als die des Normalamylalkohols, da ja die Differenz der Siedepunkte beim ersteren bedeutend größer ist. Auf die Gesamtmenge des Amids bezogen, beträgt die Ausbeute nur 8 % der theoretischen. Hingegen erreicht die Ausbeute an Amin 35 % der Theorie. Von der Trimethylessigsäure konnten 25 % zurückgewonnen werden.

Das Tertiärbutylcarbinol,[1] ein kristallinischer Körper mit einem pfefferminzartigen, an Pinakolin erinnernden Geruch, zeigte einen Siedepunkt von 113°. Um es auch durch Darstellung eines Derivates zu identifizieren, bereiteten wir davon nach dem Vorschlage Bouveault's[2] den Brenztraubensäure-

[1] Dieser Körper wurde zum ersten Male von Tissier durch Reduktion des Trimethylessigsäurechlorids und durch Reduktion des Trimethylacetaldehyds (aus trimethylessigsaurem Baryum durch trockene Destillation gewonnen) dargestellt (A. ch. [6] 29, 340). Neuerdings wurde er auch von Bouveault aus der magnesiumorganischen Verbindung des tertiären Butylchlorids erhalten. Comptes rendus, *138*, 1108.

[2] Comptes rendus, *138*, 985.

ester und stellten dessen Semicarbazon dar. Dessen Schmelzpunkt (168°) stimmte völlig mit dem bereits von Bouveault gefundenen überein.

Das Amin konnten wir durch das Chloroplatinat identifizieren.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{28}N_2PtCl_6$
Pt.....	33·24	33·36

Normalamylalkohol aus Normalvaleramid durch Reduktion in Äthylalkohol.

Über das Amid vergleiche man p. 1090. Zur Reduktion diente uns wieder der bereits beschriebene Apparat. 25 *g* Normalvaleramid wurden in 270 *g* absoluten Alkohols gelöst und in die zum Sieden erhitzte Lösung sukzessive 45 *g* Natrium, also das Doppelte der theoretischen Menge, eingetragen. Der Alkohol wird stets im Sieden erhalten. Nachdem alles Natrium verbraucht ist, fügt man etwa 200 *g* Wasser hinzu und kocht damit ungefähr eine Stunde lang. Dabei bleiben die mit Salzsäure gefüllten Waschflaschen noch immer vorgeschaltet. Man gießt nun das Reaktionsgemisch in noch mehr Wasser (500 *g*) und setzt so viel Äther zu, daß zwei Schichten entstehen. Die wässerige soll die ätherische an Volumen erheblich übertreffen. In ersterer befinden sich nach gründlichem Schütteln der größte Teil des Äthylalkohols und die Natriumverbindungen, insbesondere die Hauptmenge des valeriansauren Natriums, in letzterer das Amin, der Amylalkohol, wenig Äthylalkohol und eine geringe Menge von Natriumvalerat. Um sicher alles Amin der wässerigen Lösung zu entziehen, schüttelt man sie noch mit mehreren Portionen Äther aus und fügt diesen zur Hauptmenge der ätherischen Lösung hinzu. Letztere wird nun angesäuert und dann mit verdünnter Salzsäure ausgeschüttelt. Dabei geht das Amin quantitativ als Chlorhydrat in die Salzsäure; das im Äther befindliche valeriansaure Natrium gibt

Chlornatrium und Valeriansäure, wovon ersteres in die salzsaure Lösung geht, letztere im Äther verbleibt. Die salzsaure Lösung wird dann mit dem Inhalte der Waschflaschen vereinigt und auf dem Wasserbad eingedampft. Das Aminchlorhydrat wird daraus genau so isoliert, wie dies auf p. 1093 beschrieben wurde. Der ätherischen Lösung entzieht man nun noch durch Ausschütteln mit einer kleinen Menge von Natronlauge den Rest der Valeriansäure und fügt deren alkalische Lösung zu der anfangs erhaltenen alkalischen Flüssigkeit hinzu, welche die Hauptmenge des valeriansauren Natriums enthält. Man kann nun daraus durch Ansäuern und Ausäthern die Valeriansäure wiedergewinnen. Die ätherische Lösung enthält jetzt nur noch den Amylalkohol und eine gewisse Quantität Äthylalkohol. Sie wird mit Pottasche sehr gut getrocknet und dann daraus mit Hilfe eines hohen, gut wirkenden Dephlegmators der Äther und die Hauptmenge des Äthylalkohols abdestilliert. Den Rückstand füllt man in einen kleinen Kolben um und destilliert wieder mit Dephlegmator. Man erzielt so eine ganz scharfe Trennung beider Alkohole. Von reinem Normalamylalkohol erhielten wir 10 *g*.

Auf die Gesamtmenge des Amids berechnet, beträgt die Ausbeute an Alkohol 45% der theoretischen, die an Amin 10%. Von der Normalvaleriansäure konnten 16% zurückgewonnen werden.

Sekundärbutylcarbinol aus dem Amide der Methyläthylessigsäure durch Reduktion in Äthylalkohol.

Die Säure wurde durch die Malonsäuresynthese gewonnen. Aus 150 *g* Methyläthylmalonsäure erhielten wir 100 *g* Methyläthylessigsäure. Das Amid wurde daraus wie die Amide der isomeren Säuren bereitet und in guter Ausbeute erhalten. Da bisher in der Literatur noch keine Beschreibung desselben zu finden ist, geben wir seine wichtigsten Eigenschaften an.

Das Amid der Methyläthylessigsäure ist ein weißer kristallinischer Körper von eigenartigem Geruch. Es ist in Wasser ziemlich leicht löslich, weniger in Äther, aus dem es umkristallisiert werden kann. Sein Schmelzpunkt beträgt 112°

(korr.), sein Siedepunkt 230° (korr.) unter einem Drucke von 745 *mm*.

Die Reduktion geschah genau so wie die des Normalvaleramids (in äthylalkoholischer Lösung). Wir verwendeten 35 *g* Amid, 64 *g* Natrium und 440 *g* absoluten Alkohol. Bei der Aufarbeitung der Reduktionsprodukte wählten wir versuchsweise einen andern Trennungsgang, der zwar im ganzen umständlicher ist, bei dem aber das Ausäthern erleichtert wird.

Man destilliert nach der Verseifung aus dem Reaktionsgemische die Hauptmenge des Äthylalkohols ab. Dabei geht auch der größte Teil des Amins über. Man tut daher gut, in die Vorlage etwas Salzsäure zu geben. Der Rückstand wird im Wasserdampfstrome solange destilliert, bis das Destillat nicht mehr basisch reagiert. Auch hier kann man Salzsäure in die Vorlage geben. Aus dem Rückstande von der Wasserdampfdestillation kann man durch Ansäuern und Ausschütteln mit Äther die Methyläthylessigsäure wiedergewinnen. Beide Destillate werden nun vereinigt und mehrmals mit Äther extrahiert. Die saure wässerige Lösung enthält dann das Chlorhydrat des Amins; man gibt den Inhalt der Waschflaschen, die bei der Reduktion und Verseifung vorgeschaltet waren, dazu und dampft die Flüssigkeit auf dem Wasserbad ein. Die Isolation des Chlorhydrats geschieht wie beim Normalamylamin. Die ätherische Lösung, die jetzt nur mehr das Sekundärbutylcarbinol neben Äthylalkohol enthält, wird getrocknet und, wie es beim Normalamylalkohol beschrieben wurde, destilliert. Wir erhielten 11 *g* reinen Alkohols.

Die Ausbeute an Alkohol beträgt, auf die Gesamtmenge des Amids bezogen, 37% der theoretischen, die an Amin gegen 12%. Von der Säure konnten über 25% zurückgewonnen werden.

Das Sekundärbutylcarbinol, das den Siedepunkt 126° bis 128° zeigte, wurde wie das Tertiärbutylcarbinol in das Semicarbazon seines Brenztraubensäureesters verwandelt. Der Schmelzpunkt dieser Verbindung ist 151·5°; da sie noch nicht bekannt ist, so haben wir zu ihrer Identifikation ihren Stickstoffgehalt nach Dumas bestimmt.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_{17}O_3N_3$
N.....	19·79	19·56

Bemerkenswert ist, daß wir bei dem Versuche, in derselben Substanz den Stickstoffgehalt nach Kjeldahl zu ermitteln, ganz falsche Zahlen erhielten. Die Kjeldahl'sche Methode scheint also für Semicarbazone nicht anwendbar zu sein.

Vom Amid haben wir ein Chloroplatinat dargestellt; dieses ergab jedoch bei drei Analysen in vollständiger Übereinstimmung einen viel zu hohen Platingehalt (43·43%, 43·72% und 43·80% statt 33·36%). Der gefundene Platingehalt würde ziemlich gut stimmen, wenn man die Verbindung als saures Chloroplatinat formulierte: $C_5H_{11}NH_2$, H_2PtCl_6. Wegen Zeitmangels konnten wir den Grund dieses abweichenden Verhaltens, das die isomeren Amine nicht zeigten, nicht näher verfolgen.

Tertiärbutylcarbinol aus dem Amide der Trimethylessigsäure durch Reduktion in Äthylalkohol.

Die Darstellung der Säure und ihres Amids ist gelegentlich des Reduktionsversuches in oktylalkoholischer Lösung beschrieben worden.

Bei der Reduktion des Trimethylessigsäureamids in Äthylalkohol und bei der Aufarbeitung ihrer Reduktionsprodukte verfuhren wir ebenso wie beim Normalvaleramid. Wir gingen aus von 30 *g* Amid, 55 *g* Natrium (das Doppelte der theoretischen Menge) und 385 *g* Äthylalkohol und erhielten schließlich 4 *g* Tertiärbutylcarbinol. Die Trennung desselben vom Äthylalkohol ließ sich ganz scharf ausführen; es erstarrte schon während der ersten Destillation im Rohre des Kolbens.

Die Ausbeute an Alkohol beträgt somit 15% der theoretischen (bezogen auf die Gesamtmenge des Amids). Sie bleibt also beträchtlich hinter den Ausbeuten zurück, welche die Normalvaleriansäure und Methyläthylessigsäure unter den

gleichen Bedingungen liefern. Hingegen beträgt die Ausbeute an Amin über 15%, ist also sogar etwas größer als bei den Isomeren. Von der Säure konnten 20% zurückgewonnen werden.

Äthylalkohol aus Acetamid.

Bei der Reduktion des Acetamids hatten wir die Wahl zwischen zwei Lösungsmitteln: Amylalkohol und Oktylalkohol. Obgleich letzterer wegen des größern Abstandes seines Siedepunktes von dem des Äthylalkohols der geeignetere gewesen wäre, verwendeten wir doch den Amylalkohol in der Absicht, die Angaben Guerbet's, der gleichfalls Acetamid in amylalkoholischer Lösung mit Natrium reduziert hat,[1] auf ihre Richtigkeit zu prüfen. Guerbet hatte nämlich als einziges Reduktionsprodukt das Äthylamin gefunden und dafür eine 39prozentige Ausbeute angegeben (8 *g* Äthylaminchlorhydrat aus 15 *g* Acetamid). Guerbet übersah die Bildung des Äthylalkohols und glaubte, in der von ihm studierten Reaktion eine allgemeine Methode zur Darstellung von Aminen gefunden zu haben.

Diese Angaben stehen natürlich im Widerspruche mit dem von uns beobachteten Verhalten der Fettsäuren, welche entweder gar kein Amin liefern oder doch in geringerer Ausbeute als den zugehörigen Alkohol (ausgenommen die Trimethylessigsäure). Es war daher sehr unwahrscheinlich, daß das Acetamid nur Amin bei der Reduktion liefern sollte.

Bei der Ausführung des Versuches hielten wir nahezu dieselben Bedingungen wie Guerbet ein. Wir nahmen auf je 10 *g* Amid 32 *g* Natrium, während Guerbet auf je 10 *g* Amid 40 *g* Natrium verwendet hat. Wir benützten wieder den gleichen Apparat wie bei der Reduktion der Valeramide, da wir auch das Äthylamin quantitativ bestimmen wollten, das als Gas mit dem Wasserstoff entweicht. 50 *g* sorgfältig durch Destillation gereinigtes Acetamid wurden in 1600 *g* Amylalkohol gelöst, dieser zum Sieden erhitzt und dann allmählich 160 *g* Natrium eingetragen, also das Doppelte der theoretischen Menge. Nach

[1] Bull. soc. chim. [3], 21, 778. Chem. Zentralblatt, 1899, II, 703.

dem Verschwinden des Natriums läßt man das Reaktionsgemisch sich abkühlen, fügt etwa 1·6 *kg* Wasser hinzu und kocht mehrere Stunden lang, um unverändertes Acetamid zu verseifen. Während der Verseifung sind wie bei der Reduktion mehrere mit verdünnter Salzsäure gefüllte Waschflaschen an den Rückflußkühler angeschaltet. Nach vollendeter Verseifung werden etwa 600 cm^3 des aus zwei Schichten bestehenden Gemisches in eine Vorlage abdestilliert. Auch das Destillat besteht aus zwei Schichten. Man fügt dazu viel Pottasche, um den Äthylalkohol aus der wässerigen Schichte auszusalzen, und hebt dann die obere, amylalkoholische Schichte ab. Diese wird sorgfältig mit geschmolzener Pottasche getrocknet und dann daraus mit Hilfe eines guten Dephlegmators etwa ein Drittel abdestilliert. Indem wir dieses Destillat mehrmals fraktionierten, konnten wir schließlich 14 *g* von sehr reinem Äthylalkol isolieren, der einen Siedepunkt von genau 78° zeigte.

In der Hauptmenge des ursprünglichen Gemisches, woraus die 600 cm^3 abdestilliert wurden, befindet sich die unveränderte Essigsäure als Natriumacetat. Um ihre Menge zu bestimmen, hebt man den Amylalkohol ab, säuert die wässerige Lösung mit Schwefelsäure an und destilliert solange mit Wasserdampf, als das Destillat noch sauer reagiert. Im Destillat kann man dann die Menge der Essigsäure durch Titration ermitteln. Den von der wässerigen Lösung abgehobenen Amylalkohol haben wir getrocknet und destilliert, um eventuell entstandene hochsiedende Produkte zu finden. Es blieben jedoch nur 8 *g* eines nicht definierbaren harzigen Rückstandes.

Das Äthylamin findet sich im Inhalte der Waschflaschen als Chlorhydrat. Man dampft seine salzsaure Lösung auf dem Wasserbade zur Trockne ein und verfährt bei der Isolation des Amins genau so, wie wir es beim Normalamylamin beschrieben haben.

Erwähnt muß werden, daß wir uns bei der Isolation des durch Reduktion gewonnenen Äthylalkohols nicht etwa durch einen Äthylalkoholgehalt des Amylalkohols täuschen ließen. Es wurde sorgfältig fraktionierter Amylalkohol verwendet und wir haben überdies versucht, aus einem ebenso großen Quantum

desselben, wie es bei der Reduktion zur Anwendung kam, in einer der beschriebenen Isolation des Äthylalkohols ganz analogen Weise einen niedrig siedenden Vorlauf abzudestillieren. Ein solcher war aber durchaus nicht zu erhalten und unser Resultat ist daher ganz einwandfrei, besonders da wir den zum Kontrollversuche benützten Amylalkohol derselben Vorratsflasche entnahmen wie den zur Reduktion verwendeten.

Das Acetamid liefert somit bei der Reduktion mit Natrium in amylalkoholischer Lösung Äthylalkohol in einer Ausbeute, die 36% der theoretischen erreicht. Guerbet hat also den Alkohol übersehen. Was nun das Äthylamin betrifft, das nebenbei entsteht, so konnten wir nur eine geringere Ausbeute konstatieren als Guerbet, nämlich bloß 9%. Von der Essigsäure konnten 25% zurückgewonnen werden.

Den Äthylalkohol haben wir auch durch das Semicarbazon seines Brenztraubensäureesters identifiziert. Dieses schmilzt bei 202·5° (korr.); da es noch nicht bekannt ist, so bestimmten wir seinen Stickstoffgehalt nach Dumas.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_{11}O_3N_3$
N	23·31	24·31

Zusammenfassung unserer Resultate.

Sämtliche Amide der Fettsäuren lassen sich zu Alkoholen reduzieren. Die Ausbeuten schwanken im allgemeinen zwischen 30% und 45% der theoretischen. Bei den höchsten Gliedern der Fettsäurereihe ist der Alkohol das einzige Reduktionsprodukt, bei den mittlern und niedrigen bildet sich daneben auch das entsprechende Amin, und zwar wächst dessen Menge bei abnehmender Größe des Moleküls, ohne aber die Menge des Alkohols zu übertreffen. Etwas abweichend scheinen sich die Säuren mit tertiärem Radikal zu verhalten, von denen allerdings nur die Trimethylessigsäure untersucht wurde. Diese gab abnorm wenig Alkohol, dagegen auffällig viel Amin. Ein Teil des Amids entgeht stets der Reduktion und kann in Form von

freier Säure regeneriert werden. Die Menge schwankt zwischen 20 bis 60% des Ausgangsmaterials.

Andere Produkte als Alkohole und Amine konnten nicht mit Sicherheit beobachtet werden; insbesondere bilden sich keine Glykole, wie solche nach Bouveault[1] bei der Reduktion der Fettsäureester neben den Alkoholen entstehen.

Als Lösungsmittel empfiehlt sich in allen Fällen, wo der entstehende Alkohol höher als bei 170° siedet, der Amylalkohol; zur Darstellung von Alkoholen, deren Siedepunkte zwischen 170° und zirka 110° liegen, eignet sich der Äthylalkohol und für solche von noch niedrigerem Siedepunkte kommen wieder höher siedende Lösungsmittel, wie sekundärer Oktylalkohol und Amylalkohol, in Betracht.

Die passendste Natriummenge schwankt zwischen dem Doppelten (bei den niedrigen Fettsäuren) und dem Vierfachen (bei den hohen Fettsäuren) der theoretischen Menge. Das Natrium wird am besten sukzessive in den siedenden Alkohol eingetragen; das umgekehrte Verfahren, die alkoholische Lösung des Amids zum Natrium fließen zu lassen, haben wir als weniger vorteilhaft befunden. Die Verfahren bei der Reduktion und bei der Aufarbeitung der Produkte sind je nach der Molekulargröße der Säure verschiedene. Gewöhnlich wird man mit den fünf Vorschriften, die wir für die Palmitinsäure, Laurinsäure (in Amylalkohol), Önanthylsäure, Normalvaleriansäure (in Äthylalkohol) und Essigsäure aufgestellt haben, auskommen.

In der folgenden Tabelle stellen wir übersichtlich die Resultate unserer Versuche in der Fettsäurereihe zusammen.

Die Reduktion der Säureamide eignet sich mithin vorzüglich als allgemeine Darstellungsmethode für primäre Alkohole der Fettreihe und macht viele derselben, die bisher nur schwierig und umständlich zu erhalten waren, zu leicht zugänglichen Substanzen. In vielen Fällen lassen sich diese Alkohole, wie Bouveault gezeigt hat,[2] auch noch durch Reduktion der Fettsäureester darstellen; diese Methode ist aber

---

[1] Comptes rendus, *136*, 1676.

[2] Comptes rendus, *136*, 1676; *137*, 60; *137*, 328.

nicht so allgemein anwendbar wie die Reduktion der Amide; sie versagt insbesondere bei allen Säuren mit geringer Kohlenstoffatomzahl, da deren Ester durch Natriumäthylat kondensiert werden. Was schließlich die Ausgangsmaterialien betrifft, so sind die Amide bei der Einfachheit und Ergiebigkeit der Aschan'schen Methode wenigstens ebenso leicht zu erhalten wie die Ester.

Säure	Ausbeute an Alkohol	Ausbeute an Amin	Gesamtmenge der Reduktionsprodukte	Zurückgewonnene Säure	Lösungsmittel
Palmitinsäure	38%	—	38%	60%	Amylalkohol
Laurinsäure	30	1%	31	50	Amylalkohol
Önanthylsäure....	30	6	36	32	Amylalkohol
Normalvaleriansäure I.	12	20	32	20	Oktylalkohol
Normalvaleriansäure II.	45	10	55	16	Äthylalkohol
Methyläthylessigsäure	37	12	49	25	Äthylalkohol
Trimethylessigsäure I..	8	35	43	25	Oktylalkohol
Trimethylessigsäure II..	15	15	30	20	Äthylalkohol
Essigsäure.....	36	9	45	25	Amylalkohol

Unsere Untersuchungen haben nunmehr auch von andrer Seite ihre Bestätigung erfahren. Ein halbes Jahr nach dem Erscheinen der Arbeit Scheuble's über das Sebacinsäureamid und 14 Tage nach der Publikation des ersten Teiles dieser Arbeit veröffentlichte nämlich Bouveault eine Notiz[1] über die Reduktion dreier Säureamide (der Amide der Capronsäure,

[1] Comptes rendus, *138*, 148.

Pelargonsäure, Phenylessigsäure), die er in Gemeinschaft mit L. Blanc ausgeführt hat. Wir waren von der Übereinstimmung seiner Resultate mit den unsrigen sehr angenehm berührt. Auf eine persönliche Anfrage hin war Herr Prof. Bouveault so liebenswürdig, uns mitzuteilen, daß er von unserm Wunsche, die Reduktion der Säureamide uns vorzubehalten, keine Kenntnis hatte und gerne bereit sei, die Fortsetzung der Arbeit uns zu überlassen.

Der dritte Teil dieser Arbeit wird die bereits begonnenen Untersuchungen über eine weitere Gruppe von Amiden enthalten.

Über das Verhalten von Teerfarbstoffen gegenüber Stärke, Kieselsäure und Silikaten

von

W. Suida.

(Vorgelegt in der Sitzung am 16. Juni 1904.)

Den Anlaß zu den im nachfolgenden mitgeteilten Studien über das Verhalten von Teerfarbstoffen gegenüber Kieselsäure und Silikaten gaben zunächst rein färbereitechnische Probleme und ferner Beobachtungen, welche bei dem Studium der Körper der Zellulose- und Stärkegruppe gemacht wurden. Insbesondere war es das eigentümliche, der Zellulose recht unähnliche Verhalten der eiweißfreien Stärke zu Teerfarbstoffen, welches es zur Aufklärung der hier herrschenden Verhältnisse wünschenswert machte, das Verhalten anderer pulverförmiger Substanzen, besonders nicht organisierter, gegenüber Teerfarbstoffen einer eingehenden Untersuchung zu unterziehen.

Unabsichtlich wurde ich hiebei auch zu Gegenständen und Beobachtungen geführt, welche nicht unwichtige Fingerzeige zur Theorie der Färberei boten.

Obzwar die weiter angeführten Versuche Resultate ergaben, die sich nur sehr einseitig deuten lassen, bin ich trotzdem der Ansicht, daß bei den verschiedenen Vorgängen der Färberei der Textilfasern sowohl rein physikalische als auch rein chemische Vorgänge stattfinden dürften, daß indes diesen, und zwar in nicht unbedeutendem Maße Vorgänge parallel laufen, deren Deutung nur auf dem Grenzgebiete beider Wissenschaften, also einem der Physik und Chemie gemeinsamen Felde liegen muß. So wichtig es ist, eine entsprechende Theorie

der verschiedenen Färbeprozesse zu besitzen, ebenso müßig scheint es heute, ein starrer Vertreter der rein mechanischen oder rein chemischen Färbetheorie zu sein, um so mehr, als wir ja über die eigentliche Natur der gewöhnlichen Textilfasern noch recht bescheidene Kenntnisse besitzen, die Färbevorgänge bei den verschiedenen Textilfasern und mit den verschiedenen Farbstoffen jedenfalls sehr verschieden sind und, mit einigen Ausnahmen, das Studium der Vorgänge durch das Mißverhältnis der Gewichtsmengen von Faser zu Farbstoff sehr erschwert wird.

Ähnliche, wenn auch weit geringere Schwierigkeiten boten sich bei der vorliegenden Untersuchung; ja, diese Untersuchung zeigt erst recht, wie enormen Schwierigkeiten man zur Aufklärung der Färbevorgänge begegnen muß, wenn man an Stelle der faßbaren und haltbaren anorganischen Grundlagen die Textilfasern als anzufärbende Medien wählt.

Die gegenwärtige Untersuchung erwies beispielsweise, daß die kolorimetrischen Bestimmungen der im Farbbade zurückbleibenden Farbstoffmengen gänzlich unverläßlich sind. Wie viel solche kolorimetrische Bestimmungen sind doch bisher beim Studium der Färbevorgänge ausgeführt und welche Fehlschlüsse sind aus denselben gezogen worden! Und erscheinen diese Fehler nicht von vornherein als wahrscheinlich, wenn man bedenkt, wie geringe Mengen Farbstoff bei intensivstem Anfärben einer Textilfaser zur Wirkung gelangen und wie da die kleinsten Versuchsfehler zu bedeutenden Schwankungen der Resultate führen können?

Alle diese Bedenken drängten sich mir unabweislich auf, als ich im Verlaufe der weiter unten mitgeteilten Untersuchungen durch die jeweilen gewonnenen Resultate auf das Studium des Verhaltens der Silikate zu Teerfarbstoffen verwiesen wurde.

Die folgenden Mitteilungen über meine Untersuchungen und ihre Resultate sind so angeordnet, wie sich die Versuche im Verlaufe dieser Studien von selbst ergaben.

Ich unterlasse es hier absichtlich, die von so vielen hervorragenden Fachgenossen für oder gegen eine der sich gegenüberstehenden Ansichten über die Vorgänge beim Färbeprozeß vorgebrachten Gründe näher zu beleuchten. Sie sind

allbekannt und überdies in einer Publikation von v. Georgievics[1] und in der Inauguraldissertation von Emil Rötheli[2] zusammengestellt.

Das sich infolge der vorliegenden Studien eröffnende Untersuchungsgebiet ist groß. Ich habe mich deshalb vorläufig nur auf das Studium des Verhaltens der basischen Teerfarbstoffe gegenüber Stärke, pulverigen Substanzen und Kieselsäureverbindungen beschränkt und nur vereinzelte Versuche mit anderen Materialien eingefügt. Aber selbst dieses beschränkte Gebiet ist keineswegs erschöpft. Das Anwachsen des Beobachtungsmaterials zwingt mich jedoch, mit den wichtigsten bisher gewonnenen Resultaten hervorzutreten.

Versuche mit Stärke.

Trotzdem die Stärke als Verdickungsmittel für Teerfarbstoffe und deren Druckfarben in der Kattundruckerei seit Beginn der Teerfarbenindustrie benützt wurde und gewiß zahlreiche Einzelbeobachtungen über das Verhalten der Teerfarbstoffe zu Stärke gemacht worden sind, trotzdem ferner auch das Anfärben von Stärke mit Teerfarbstoffen zur Erzielung gefärbter Stärkepräparate nachweislich seit langer Zeit geübt wurde, ist meines Wissens keine eingehendere Untersuchung über die Beziehungen von Teerfarbstoffen zu Stärke ausgeführt worden.

Ich beabsichtigte daher, mich mit diesem Gegenstande zu beschäftigen und versuchte zunächst, das Verhalten der verschiedenen Klassen von Teerfarbstoffen zu nachweislich reiner, eiweißfreier Kartoffelstärke festzustellen.

Zu diesem Behufe wurden gleiche Mengen der fein pulverisierten Stärke mit den wässerigen, filtrierten, kalten Lösungen der Farbstoffe durchgeschüttelt, nach etwa einer Viertelstunde die über der abgesetzten Stärke befindliche Lösung abgegossen und nun erstere so lange unter jedesmaligem Durchschütteln und Absetzenlassen mit kaltem destilliertem Wasser gewaschen, bis das überstehende Wasser nicht mehr gefärbt erschien.

---

[1] Mitteilungen des k. k. Technologischen Gewerbemuseums, 1894.

[2] Zürich, 1898.

Hiebei ergab sich schon ein ganz verschiedenes Verhalten der verschiedenen Farbstoffklassen beziehungsweise der verschieden konstituierten Farbstoffgruppen bezüglich des Anfärbens der Kartoffelstärke.

Wenn die Intensitäten der erzielten Färbungen mit »stark«, »mittel« und »schwach« bezeichnet werden, so ergaben sich in dieser Versuchreihe folgende Resultate:

Es färben nicht oder doch nur sehr schwach an:

Pikrinsäure,
Naphtholgelb *S*,
Direktgelb *G*,
Direktorange 2*R*,
Ponceau 4*GB*,
Echtsäurefuchsin *B*,
Alizaringelb *R*,
Azofuchsin *B*,
Azobordeaux,
Tartrazin,
Chrysoin,
Resorcingelb,
Orange II,
Chrombraun *R*0,
Baumwollgelb,
Echtbraun,
Brillantcroceïn 3*B*,
Nyanzaschwarz,
Salmrot,
Diaminscharlach *B*,
Diaminbordeaux *S*,
Diaminbraun *R*,
Diamintiefschwarz *O*0,
Benzopurpurin 10*B*,
Hessischpurpur *NR*,
Kolumbiaschwarz,
Guineagrün *B*,
Patentblau *A*,
Fuchsin *S*,
Rosindulin 2*G*,
Primulin,
Chinolingelb,
Bordeaux *S*,
Diaminbraun *V*,
Diaminbraun *B*,
Eosin *A*,
Säureviolett 6*B*,
Erythrosin extra,
Säureviolett 5*BN*.

Es färben »mittel«stark an:

Hessischgelb,
Hessischbrillantpurpur,
Tuchorange,
Alkaliblau,
Alkaliviolett.

Es färben »stark« an:

Janusblau *R*,
Janusblau *B*,
Janusgelb *G*,
Phosphin *N*,

Chrysoidin *A*,	Neutralblau,
Bismarckbraun extra,	Neutralrot,
Auramin *O*,	Neutralviolett,
Fuchsin,	Rhodulinviolett,
Parafuchsin,	Rhodulinrot,
Brillantgrün,	Indazin *M*.
Kristallviolett,	Diaminblau *BB*,
Methylenblau,	Echtblau *R*.
Pyronin *G*,	

Aus dieser Zusammenstellung ist zunächst zu ersehen, daß vornehmlich die basischen Farbstoffe die Stärke unter den gegebenen Verhältnissen wasserecht anfärben. Etwas geringer ist die Energie des Anfärbens bei den durch Einführung von Sulfoxylgruppen zu Säurefarbstoffen umgewandelten basischen Farbstoffen, und zwar hat es den Anschein, daß das Färbevermögen dieser Farbstoffe gegenüber Stärke mit Zunahme der Sulfoxylgruppen abnimmt. So färben die Monosulfosäuren noch mittelstark an, während die Trisulfosäure des Rosanilins (Fuchsin *S*) kaum mehr im stande ist, Stärke wasserecht anzufärben. Eine Ausnahme bildet auch Diaminblau *BB*, welches, entgegen dem Verhalten der anderen geprüften Benzidinazofarbstoffe die Stärke kräftig anfärbt.

Die angefärbten Stärkeproben erscheinen lebhaft und, unter dem Mikroskop betrachtet, vollkommen gleichmäßig durchgefärbt. Sie geben an Wasser keinen Farbstoff mehr ab. Alkohol indessen zieht den Farbstoff langsam, verdünnte Salzsäure rascher ab; auch Aceton entzieht den Proben rascher den Farbstoff. Eine mit Fuchsin angefärbte Stärkeprobe, vollständig mit Wasser ausgewaschen, dann getrocknet, konnte im Soxhletapparate mehrere Tage mit Alkohol extrahiert werden, ohne auch nur ein Drittel der Farbintensität zu verlieren. Andrerseits kann man unter Anwendung genügender Mengen Kartoffelstärke die Lösungen basischer Farbstoffe vollständig entfärben.

Immerhin ist die Menge des aufgenommenen Farbstoffes trotz hoher Intensität des gefärbten Produktes außerordentlich gering, wie folgende Versuchsreihe ergab.

Je 5 *g* Kartoffelstärke wurden mit steigenden Mengen einer kalten Fuchsinlösung versetzt (1·14 *g* Fuchsin in 250 cm^3 der Lösung) und die Flüssigkeit durch Auffüllen mit destilliertem Wasser auf je 14 cm^3 ergänzt, gut durchgeschüttelt und absetzen gelassen. Die überstehende Flüssigkeit war erst bei jener Probe farblos, bei welcher 0·000114 *g* Fuchsin den 5 *g* Stärke geboten worden waren. Es vermögen also 100 Teile Kartoffelstärke 0·00228 Teile Fuchsin, beziehungsweise von dieser Menge die Farbbase aufzunehmen. Alle anderen Proben mit mehr gebotenem Fuchsin zeigten gradatim eine immer größere Farbintensität der gefärbten Stärke bis zu der Probe, welche 0·0456 *g* Fuchsin geboten erhielt; noch größere Zusätze von Fuchsin erhöhen die Farbintensität der gefärbten Stärke nicht. Die Beurteilung der Farbintensität konnte vorgenommen werden durch Dekantieren der Proben mit destilliertem kalten Wasser bis zum Farbloswerden der überstehenden Flüssigkeit. Es gibt also für basische Farbstoffe bezüglich der Kartoffelstärke eine obere und eine untere Grenze der Aufnahmsfähigkeit.

Um nun über den Vorgang der Färbung der Kartoffelstärke mit basischen Farbstoffen Aufschluß zu erlangen, wurde reine chlorfreie Kartoffelstärke (die indes noch Aschenbestandteile aufwies) in größerer Menge mit Fuchsinlösung kalt so behandelt, daß die Fuchsinlösung völlig entfärbt wurde. Das Filtrat gab eine kräftige Chlorreaktion; es wurde, da es vollständig neutral reagierte, am Wasserbad eingeengt und ein Teil mit einem Tropfen von Günzburg's Reagenz (Vanillin + Phloroglucin) zur Trockene verdampft, wobei keine Rotfärbung eintrat, also keine Spur freier Chlorwasserstoffsäure nachgewiesen werden konnte. Ein anderer Teil gab mit Fehlingscher Lösung weder sofort, noch nach dem vorangegangenen Kochen mit verdünnter Säure eine Ausscheidung von Kupferoxydul und wurde auch durch Jodlösung in keiner Weise gefärbt. Ein dritter Teil des konzentrierten Filtrates wurde endlich zur Trockene gebracht, etwas organische Substanz durch schwaches Glühen entfernt und die zurückbleibende Asche geprüft; letztere enthielt außer etwas Kalk und Magnesia viel Kali und sehr viel Chlor und löste sich in Wasser fast völlig auf. Demnach hat sich die beim Färben von Kartoffelstärke

mit Fuchsin aus letzterem frei werdende Salzsäure mit den Aschenbestandteilen der Stärke abgesättigt.

Die Kartoffelstärke verhält sich also gegenüber den basischen Teerfarbstoffen ganz analog wie die animalischen Fasern und wie Hydro- beziehungsweise Oxyzellulose und nicht so wie die Zellulose. Auch bezüglich des Verhaltens gegenüber den direkt färbenden Baumwollfarbstoffen besteht (mit einer Ausnahme) ein scharfer Unterschied zwischen Kartoffelstärke einerseits und Zellulose oder animalischer Faser andrerseits, indem die Kartoffelstärke von den meisten Diaminfarben nicht angefärbt wird. Eine Ausnahme hievon scheinen nur die Azofarben zu machen, welche sich vom Diamidostilben (Hessischfarben) ableiten. Nur gegenüber den übrigen sauren Farben existiert Analogie zwischen Baumwolle und Kartoffelstärke, denn beide werden von diesen Farbstoffen in neutraler Lösung nicht angefärbt.

Ich betone hier nochmals, daß ich zu den Versuchen eiweißfreie reine Kartoffelstärke verwendete. Die eiweißhaltige Weizenstärke verhält sich naturgemäß der animalischen Faser ähnlicher und wird auch von sauren Farbstoffen angefärbt. Dagegen verhält sich reines Inulin wieder grundverschieden; diese Stärke wird von basischen Farbstoffen absolut nicht angefärbt.

Das im vorstehenden geschilderte eigentümliche Verhalten der Kartoffelstärke erzeugte in mir den Wunsch, andere feinpulverige Substanzen auf ihr Verhalten gegenüber Teerfarbstoffen zu untersuchen, um festzustellen, ob die physikalische Beschaffenheit oder die organisierte Struktur bei diesen Färbevorgängen eine Rolle spiele.

Trotzdem das diesbezügliche Studium der verschiedenen Stärkesorten noch ein recht unvollständiges war und ich mir vorbehalten muß, teils schon gemachte, teils noch auszuführende Versuche später mitzuteilen, wandte ich mich zunächst dem Studium des Verhaltens anorganischer feinpulveriger Substanzen gegenüber Teerfarbstoffen zu.

Verhalten verschiedener feinpulveriger anorganischer Substanzen gegen Teerfarbstofflösungen.

Die mir bekannt gewordenen Angaben über das Verhalten verschiedener feinpulveriger Substanzen gegen Teerfarbstofflösungen finden sich in dem Werke »Die Teerfarbstoffe der Farbwerke vormals Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M.« (*A.* Allgemeiner Teil. Die Teerfarbstoffe, ihre Eigenschaften und Reaktionen und die Methoden ihrer Anwendung, 1896) und in dem Buche »Die Herstellung von Farblacken aus künstlichen Farbstoffen« von Francis H. Jennison (Autorisierte Übersetzung aus dem Englischen von Dr. Robert Rübencamp, Dresden 1901, Steinkopff und Springer).

Im letzteren Werke ist p. 83 angegeben, daß Stärke, Ton, grüne Erde u. s. w. aus der Lösung eines Farbstoffes, besonders eines solchen basischer Natur, einen gewissen Teil des Farbstoffes fixiert, daß diese Fixation indes keineswegs auf einer chemischen Anziehung der in Wechselwirkung gebrachten Substanzen beruhe.

Dagegen ist in der erstangeführten ausgezeichneten Publikation der Höchster Farbwerke auf p. 58 ausdrücklich angegeben, daß Grünerden, Tonerden, Kaolin, Chinaclay, Kieselgur, Ocker und Bolus basische Farbstoffe fixieren. Es ist dort weiter angeführt, daß bei diesen Vorgängen der Kieselsäuregehalt die Hauptrolle zu spielen scheint, und zwar durch Bildung unlöslicher Silikate der Farbstoffbasen oder Anlagerung der Farbstoffe an unlösliche Silikate und Bildung von Doppelsilikaten. Weiters ist dort noch angeführt, daß die Fixation durch die genannten Silikate meist vollständig und schon bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt, daß ein Gehalt der Silikate an Calcium- und Magnesiumcarbonat nicht vorteilhaft wirkt, daß endlich Kreide, Leichtspat und Kalkspat bis zu einem gewissen Grade auch einige Säurefarbstoffe und Azofarbstoffe, doch nur meist in hellen Färbungen, fixieren, da die fixierende Kraft dieser Substanzen ziemlich gering ist.

Ferner muß hier erwähnt werden, daß v. Georgievics[1] Versuche mit Tonstücken und Glasperlen und basischen

[1] Mitteilungen des Technologischen Gewerbemuseums, 1894, 210 und 211.

Farbstoffen ausgeführt hat, und daß derselbe die genannten anorganischen Materialien für chemisch indifferente Substanzen ansieht, welche Anschauung übrigens auch von anderen[1] geteilt zu werden scheint, indem R. Nietzki in seinem bekannten Buche über »Chemie der organischen Farbstoffe« schreibt: »Der Umstand, daß sich manche der hier erwähnten Tatsachen, wie z. B. das Anfärben von Schwefel, Kieselgur, ungebeizte Baumwolle etc. durch die oben entwickelte chemische Färbetheorie nicht erklären lassen, veranlaßt viele, den Färbeprozeß als durch rein mechanische Flächenanziehung bedingt anzusehen, ohne damit eine Erklärung einer solchen Anziehung zu geben.«

Auch R. Gnehm[2] und E. Rötheli[3] haben Färbeversuche mit Glasperlen unternommen, Möhlau[4] erzeugte ein waschechtes Naphtholrot auf Quarz und Vignon[5] gelang es, eine Zinnsäureverbindung des Safranins zu gewinnen (mit 44% Farbstoff), während Metazinnsäure den Farbstoff gar nicht fixierte.

Ich bereitete mir zunächst Lösungen reiner, aschefreier, basischer Farbstoffe, insbesondere solche von Diamantfuchsin und von Methylenblau (chlorzinkfrei) und schüttelte gleiche Volumteile derselben in der Kälte mit gleichen Gewichten folgender feinpulveriger anorganischer Substanzen:

Schwefelblumen,[6]	Bleicarbonat,
Calciumsulfat,	Aluminiumoxyd,
Strontiumsulfat,	Aluminiumphosphat,
Baryumsulfat,	Kaolin,
Calciumcarbonat,	Talk,
Baryumcarbonat,	Bimssteinpulver,
Magnesiumcarbonat,	Zinkoxyd,
Mangancarbonat,	Kieselgur.

---

[1] Vergl. R. Nietzki, Chemie der organ. Farbstoffe, 1894, p. 5.

[2] Lehne's Färberzeitung, 1894/95, 361.

[3] Inauguraldissertation, Zürich 1898.

[4] Zeitschrift für angew. Chemie, 1893, 225.

[5] Compt. rend., *110*, 286, 909; *112*, 487, 580, 623.

[6] Präzipitierter Schwefel soll durch basische Farbstoffe angefärbt werden.

Die Sulfate, Carbonate, Oxyde und das Aluminiumphosphat waren künstliche, durch Fällung erzeugte, reine Präparate; das Aluminiumoxyd war zum Teil noch hydratisch. Der Kaolin wurde in fein geschlämmtem Zustande, Talk und Bimsstein feinst gepulvert angewendet. Die Kieselgur endlich zeigte, unter dem Mikroskop betrachtet, besonders schöne Diatomeenpanzer und war rein weiß.

Sämtliche Proben wurden nach viertelstündigem Stehen so lange mit destilliertem Wasser dekantiert, bis das abgezogene Wasser nicht mehr gefärbt erschien.

Merkwürdigerweise hatten sich unter den vorbeschriebenen Umständen nur Kaolin, Talk, Bimssteinpulver und Kieselgur kräftig angefärbt, während alle anderen Materialien ohne Ausnahme beim Waschen mit Wasser vollständig weiß beziehungsweise in ursprünglicher Farbe erschienen.

Dies veranlaßte mich, den Versuch nochmals mit siedend heißen Farbstofflösungen zu wiederholen. Allein das Resultat war dasselbe, es färbten sich nur die Silikate (Kieselsäure) und diese sehr kräftig mit den Lösungen der basischen Farbstoffe an.

Nun versuchte ich, die genannten Silikate mit Lösungen zahlreicher saurer Farbstoffe anzufärben. Der Erfolg war fast durchwegs negativ. Nur einige Diaminfarben hatten mit unbedeutender Intensität die anorganischen Materialien angefärbt.

Naturgemäß drängte sich nun die Frage auf, ob denn alle Silikate ein gleiches Verhalten gegenüber basischen Farbstoffen zeigen oder nicht.

Zu diesem Zwecke erbat ich mir von den Herren Mineralogen Prof. Dr. F. Becke, Regierungsrat Prof. Dr. F. Berwerth und Dr. Hlawatsch aus ihren Sammlungen beziehungsweise aus der Sammlung des k. k. Naturhistorischen Hofmuseums möglichst reine, ausgesuchte Silikatspezies, welcher Bitte in liebenswürdigster Weise nachgekommen wurde. Für diese freundliche Unterstützung sage ich hiemit den genannten Herren meinen verbindlichsten Dank.

Diese Silikate wurden in üblicher Weise in der Achatschale zu einem möglichst feinen Pulver zerrieben und dann in derselben Weise wie oben beschrieben mit ein- und denselben,

in größerer Menge bereiteten Lösungen von Diamantfuchsin und chlorzinkfreiem Methylenblau (eventuell auch noch mit Kristallviolett) kalt angefärbt und dann vollständig mit destilliertem Wasser ausgewaschen. Hiebei zeigte es sich, daß (mit zwei Ausnahmen) nur die sauren, Wasserstoff (also Hydroxylgruppen) enthaltenden Silikate sich kräftig anfärbten, während die neutralen, basischen oder Kristallwasser enthaltenden Silikate gar keinen oder nur ganz unbedeutende Mengen Farbstoff festhielten. Dieses ganz schwache Anfärben einiger Silikate kann entweder von einer geringen Oberflächenabsorption oder von einer geringen Verunreinigung der Mineralien herrühren, steht indes in Bezug auf Intensität in keinem Vergleich mit dem Anfärben der sauren Silikate.

Die folgende Tabelle gibt einen Überblick über die in dieser Versuchsreihe erzielten Resultate sowie über die Anfärbeversuche mit einigen anderen Mineralien.

Silikat	Formel	Färbt sich an mit			
		Fuchsin	Kristallviolett	Methylenblau	Säureviolett
Tabelle I.					
Olivin	$SiO_4(Mg, Fe)_2$	schwach	—	—	sehr schwach
Wollastonit	$(SiO_3)_2Ca_2$	schwach	—	schwach	schwach
Bronzit	$(SiO_3)_2(Mg, Fe)_2$	mittelstark	—	mittelstark	schwach
Diopsid	$(SiO_3)_2Ca, Mg$	sehr schwach	—	sehr schwach	schwach
Salit	$(SiO_3)_2Ca, Mg$	stark	—	stark	mittelstark
Augit	$(SiO_3)_2(Mg, Fe)(Ca, Al, Fe)$	stark	stark	—	schwach
Jadeit	$(SiO_3)_2Na, Al$	mittelstark	—	mittelstark	—
Spodumen	$(SiO_3)_2Li, Al$	schwach	—	schwach	—
Strahlstein	$(SiO_3)_2(Mg, Fe)_3 \begin{cases} Ca(SiO_3)_2 \\ Al_2(AlO_3) \\ Fe_2(FeO_3) \end{cases}$	sehr schwach	sehr schwach	—	—
Hornblendeasbest	$(SiO_3)_4Ca(Mg, Fe)_3$	sehr schwach	sehr schwach	—	sehr sehr schwach

Tabelle II.

Beryll	$(SiO_3)_6 Al_2 Be_3$	schwach	schwach	—	schwach
Pyrop	$(SiO_4)_3 (Al, Fe)_2 (Mg, Fe, Ca)_3$	sehr schwach	—	sehr schwach	—
Turmalin	$(SiO_4)_2 (AlO.BO)[(AlO)_2 Mg, Fe, Na_2, Si_2, H_2]_3$	sehr schwach	—	—	sehr schwach

Tabelle III.

Andalusit	$SiO_4 Al(AlO)$	schwach	—	—	sehr schwach
Topas	$SiO_4 Al_2 (F, OH)_2$	sehr schwach	—	—	mittelstark

Tabelle IV.

Petalit	$Si_4 O_{10} Li Al$	sehr stark	sehr stark	—	stark
Orthoklas	$Si_3 O_8 Al(K, Na)$	schwach	schwach	—	—
Labrador	$Si_2 (SiO_3, AlO_3) Al(Na, Ca)$	schwach	—	—	schwach
Bytownit	$Si_3 O_8 Na Al$ / $Si_2 O_8 Ca Al_2$ } isomere Mischung	sehr schwach	—	sehr schwach	schwach
Leucit	$(SiO_3)_2 K, Al$	sehr schwach	—	sehr schwach	—
Nephelin	$SiO_4 Na Al$	sehr schwach	—	sehr schwach	—

Silikat	Formel	Färbt sich an mit			
		Fuchsin	Kristallviolett	Methylenblau	Säureviolett
Tabelle V.					
Epidot	$(SiO_4)_3(Al, Fe)_2(Al.OH)Ca_2$	sehr schwach	—	—	sehr schwach
Vesuvian	$(SiO_4)_5(Al, Fe)_3Ca_6(OH, F)$	sehr schwach	—	—	schwach
Tabelle VI.					
Talk	$Si_4O_{12}Mg_3H_2$	sehr stark	sehr stark	sehr stark	stark
Meerschaum	$Si_3O_{10}Mg_2H_4$	sehr sehr stark	sehr sehr stark	sehr sehr stark	sehr stark
Serpentin	$Si_2O_9Mg_3H_4$	sehr stark	sehr stark	sehr stark	stark
Serpentinasbest	—	stark	—	stark	—

Tabelle VII.

Muscovit	$(SiO_4)_3Al_3(K, Na)H_2$	mittelstark	mittelstark	mittelstark	—
Leukophyllit	Mittelding zwischen Kaliglimmer und Kaolin	sehr stark	—	sehr stark	schwach
Lepidolith	$Si_3O_9Al_2(Li, K, Na)_2(F, OH)_2$	sehr stark	sehr stark	—	mittelstark

Tabelle VIII.

Desmin	$Si_6O_{16}Al_2(Ca, Na_2, K_2).6H_2O$	sehr schwach	—	mittelstark	—
Analcim	$(Si_3O_8)(SiO_4)Al_2Na_2 2H_2O$	—	—	—	—
Natrolith	$(SiO_3)_3Al(AlO)Na_2 2H_2O$	schwach	schwach	—	sehr schwach

Tabelle IX.

Bolus	$Si_4O_{12}Al_2H_2$	sehr stark	sehr stark	sehr stark	sehr schwach
Kaolin	$Si_2O_9Al_2H_4$	sehr stark	sehr stark	sehr stark	schwach

Mineral	Formel	Färbt sich an mit			
		Fuchsin	Kristallviolett	Methylenblau	Säureviolett
Tabelle X.					
Bergkristall	SiO_2	nicht	—	nicht	—
Feuerstein	SiO_2	sehr schwach	—	sehr schwach	—
Opal (dem Edelopal nahestehend)	wasserhaltiges Siliciumdioxyd	mittelstark	—	mittelstark	—
Hyalith	wasserhaltiges Siliciumdioxyd	stark	—	stark	—
Wachsopal	wasserhaltiges Siliciumdioxyd	mittelstark	—	mittelstark	—
Menilit	wasserhaltiges Siliciumdioxyd	stark	—	stark	—

Tabelle XI.

Monetit	$CaHPO_4$?	sehr schwach	—	sehr schwach	—
Apatit	$Ca_4(CaF)(PO_4)_3$	schwach	—	sehr schwach	—
Phosphorit	$Ca_4(CaF)(PO_4)_3$	schwach	—	sehr schwach	—
Variscit	$AlPO_4 . 2H_2O$	sehr schwach	—	sehr schwach	—

Eine Ausnahme von der hier konstatierten Gesetzmäßigkeit bildete bei den ersten Versuchen ein ziemlich dunkler Augit, welcher sich in den Farbstofflösungen recht deutlich anfärbte. Deshalb wurden dann mehrere Varietäten der Pyroxengruppe, und zwar reinster Diopsid von Ala (Piemont), Jadeit (Tibet), Spodumen (Minas geraes, Brasilien) sowie Leucit (Capo di Bove) und Nephelin (Vesuv) einer nochmaligen Prüfung unterworfen, wobei sich ergab, daß nur der Jadeit sich dem dunklen Augit ähnlich verhält, also deutlicher angefärbt wird, während die anderen reinen Mineralien der genannten Gesetzmäßigkeit folgen. Da nun der Augit sich in manchen Fällen in Serpentin umwandelt, also in ein sich anfärbendes, Wasserstoff enthaltendes, saures Silikat, so ist diese Ausnahme von der Gesetzmäßigkeit verständlich.

Eine zweite Ausnahme bildet der Petalit, ein sehr kieselsäurereiches Lithium-Aluminiumsilikat. Da dieses Mineral indes leicht aufschließbar, offenbar leicht hydratisierbar ist, kann darin auch der Grund des Sonderverhaltens gefunden werden.

Eine spezielle Reihe bilden auch die Minerale, welche verschiedene Kieselsäurehydrate sind. Bergkristall wird gar nicht angefärbt, ebensowenig Feuerstein; die Opale hingegen werden mehr oder weniger stark angefärbt, am kräftigsten der Hyalit. Desgleichen wird, wie schon angeführt wurde, Kieselgur kräftig angefärbt.

Ein interessantes Verhalten ist auch bei den Asbestarten wahrzunehmen. Hornblendeasbest wird nur ganz schwach, Serpentinasbest kräftig angefärbt. Ich hatte auch einen Asbest unbekannter Provenienz unter den Händen, bei dem sich nur einzelne Fasern ziemlich kräftig anfärbten, während die Hauptmasse der Fasern ungefärbt blieb.

Sämtliche Mineralien, welche von basischen Farbstoffen wasserecht angefärbt werden, verlieren diese Eigenschaften beim Glühen vollständig. Mit anderen Worten: Die sauren, hydroxylhaltigen Silikate verlieren mit der Entfernung der Hydroxylgruppen als Wasser die Fähigkeit, Farbbasen aufzunehmen und festzuhalten. Der Ausdruck »Farbbasen« ist statthaft, denn die folgenden quantitativen Versuche zeigen,

daß bei all diesen Vorgängen die Salzsäure des Farbstoffes sich in der im übrigen neutral reagierenden Farbflotte vorfindet.

Bevor ich indes zu den Versuchen zur Aufklärung des Färbevorganges bei den Silikaten übergehe, muß ich nur nochmals auf die Analogie des Verhaltens der sich anfärbenden Silikate mit der Stärke und der Schafwolle hinweisen. Alle diese drei so heterogenen Materialien werden von basischen Farbstoffen in gleicher Weise angefärbt; in allen diesen Fällen wird die Farbbase gebunden, die Salzsäure findet sich quantitativ in der neutral reagierenden Flotte.

In all den drei Fällen wird die Farbbase durch Wasser nicht, jedoch durch Salzsäure und auch durch Alkohol oder Aceton, und zwar keineswegs rasch und vollständig aus den gefärbten Materialien ausgezogen.

Der Färbevorgang hängt nicht von der Struktur beziehungsweise der physikalischen Beschaffenheit des zu färbenden Materials ab, sondern von der chemischen Beschaffenheit dieser Substanz; dies wird durch die vorhergehend angeführten qualitativen Versuche vollständig bewiesen. Die neutralen Körper zerlegen das Farbsalz nicht, die saure Beschaffenheit der anzufärbenden Materialien ist die Ursache der Spaltung in Farbbase und Säure. Da indes die Flotten nie sauer reagieren, das Chlor darin stets sich in gebundenem Zustande vorfindet, so muß nebst der sauren Beschaffenheit der Materialien bei dem Färbevorgange noch ein sekundärer Prozeß verlaufen, betreffend die Bindungs- beziehungsweise Absättigungsmöglichkeit der frei werdenden Salzsäure. Absorptions- beziehungsweise Adsorptionserscheinungen können bei diesem Färbevorgange wohl mitspielen, die Ursache der eigentlichen Färbung sind sie nicht.

Nimmt man eine chemische Bindung beim Färbevorgang mit basischen Farbstoffen an, so ist die Lösung derselben durch Salzsäure oder andere kräftige Mineralsäuren vom rein chemischen Standpunkt erklärbar. Aber auch dem Alkohol kann eine Zerlegung von Salzen zugeschrieben werden. Eine dissoziierende Wirkung des Alkohols ist schon öfters und erst vor kurzer Zeit wieder nachgewiesen worden. Folgender Versuch kann auch als Bestätigung hiefür dienen. Eine aus

Fuchsin mit überschüssiger Salzsäure hergestellte hellgelbe Lösung des dreisäurigen Salzes wurde im Vakuum über Schwefelsäure und Ätzkalk bei gewöhnlicher Temperatur eingedampft. Es wurden so die bekannten schönen gelbbraunen Kristalle erhalten, welche sich in wenig Wasser schon mit tiefroter Farbe auflösten. Bringt man indes auf die Kristalle des dreisäurigen Salzes absoluten Alkohol, so tritt schon beim geringsten Alkoholzusatz ebenfalls intensive Rotfärbung der Flüssigkeit ein. Alkohol zerlegt also mindestens ebenso leicht wie Wasser das dreisäurige Salz. Bei den oben besprochenen Färbevorgängen haben wir es mit in Wasser unlöslichen gefärbten Körpern zu tun, bei welchen eine sehr schwache saure Substanz (saures Silikat, Stärke, Wolle) an eine schwache Base (Farbbase) gebunden sein kann. Sollte hier nicht der Alkohol doppelt leicht hydrolysierend oder dissoziierend wirken können?

Daß Kartoffelstärke und Kaolin schwach sauer und Basen bindend wirken, zeigt folgender Versuch. Eine sehr verdünnte Phenolphtaleïnlösung wurde mit einem Tropfen Ammoniakflüssigkeit deutlich rot gefärbt; andrerseits wurde eben nur schwach ammoniakalische Kupfersulfatlösung bereitet, so daß noch etwas Kupferhydroxyd ungelöst blieb. Diese Lösungen wurden mit Kaolin oder Stärke geschüttelt und wurden hiedurch vollständig entfärbt. Daß hiebei Ammoniak aufgenommen wurde, beweist das Verhalten der Filtrate der Proben mit Phenolphtaleïn; diese Filtrate gaben auf Zusatz von Phenolphtaleïn keine, auf Zusatz von Ammoniak eine kräftige Rotfärbung.

In gleicher Weise wurden andere Materialien mit schwach ammoniakalischer Phenolphtaleïnlösung geprüft, wobei sich ergab, daß Calciumcarbonat, Strontiumsulfat, Zinkoxyd, Natrolith, Vesuvian die Lösung nicht entfärben, während die Entfärbung mit aus Kupferoxydammoniak gefällter und gründlich gewaschener Zellulose (Hydrozellulose[1]) sofort eintritt.

[1] Siehe R. Wollfenstein und G. Bumeke, Berl. Ber., *32*, 2493; *34*, 2415.

Schicksal der Salzsäure beim Färbeprozeß mit basischen Farbstoffen.

Nach Knecht[1] ist das mit Wolle ausgefärbte Fuchsinbad vollkommen neutral und enthält das ganze Chlor des angewandten Fuchsins.

Auch beim Anfärben von Kartoffelstärke oder Kaolin mit den basischen Farbstoffen findet sich in der entfärbten Flotte das Chlor des Farbsalzes im gebundenen Zustande vor; die Farbbäder reagieren vollkommen neutral und ist selbst durch Günzberg's Reagenz beim Eindampfen keine Spur freier Salzsäure nachweisbar. Daß das Chlor vollständig in der Flotte zurückbleibt, beweist folgender Versuch:

12 *g* chlorfreies Kaolin wurde mit 28 *cm*³ Fuchsinlösung (1 *cm*³ = 0·005 *g* Fuchsin) am Wasserbade digeriert. Das gefärbte Kaolin wurde von der Flotte durch Filtration getrennt, das Kaolin gut mit Wasser gewaschen und in dem farblosen Filtrate das Chlor als Chlorsilber niedergeschlagen. Es wurden 0·0466 *g* Chlorsilber, entsprechend 0·0115 *g* Chlor erhalten; berechnet waren 0·012 *g* Chlor.

Ebenso wird durch Kartoffelstärke schon in der Kälte das Chlor quantitativ in der Flotte zurückgehalten.

Um nun zu entscheiden, an was das Chlor in den Flotten gebunden erscheint, wurden zunächst 250 *g* chlorfreien Kaolins mit 500 *cm*³ Fuchsinlösung (enthaltend 1 *g* Fuchsin) am Wasserbad angefärbt und das farblose Filtrat nebst den Waschwässern in einer Platinschale eingedampft und der Rückstand analysiert. Die Analyse ergab:

Trockenrückstand bei 100°	0·9279 *g*
Glührückstand	0·5843 *g*
In verdünnter HNO_3 unlöslich	1·386 %
Kieselsäure (SiO_2)	3·183 %
Thonerde (Al_2O_3)	7·188 %
Kalk (CaO)	38·559 %
Magnesia (MgO)	2·755 %

[1] Berl. Ber., *21*, 1566; *22*, 1123.

Schwefelsäure (SO_3) .....44·421 %
Chlor ..... 2·764 %
Alkalien .....Spuren.

Sättigt man die vorhandenen Basen mit den Säuren ab, so bleiben Basen (besonders Kalk und Magnesia) ungesättigt zurück. Nimmt man an, daß diese ungesättigten Basen durch Chlor gesättigt waren, welches beim Eindampfen und Glühen weg ging, und addiert man hiezu noch das im Glührückstande gefundene Chlor, so erhält man 0·0841 *g* Chlor, während in dem Fuchsin 0·0867 *g* Chlor geboten wurden. Es erscheint also hier das Chlor hauptsächlich an Kalk und Magnesia gebunden.

Auch bei Verwendung anderer basischer Farbstoffe, wie Kristallviolett, Methylenblau, Chrysoidin u. s. w. gelang der Nachweis des Chlors in dem mit Kaolin entfärbten Bade leicht, und zwar schon beim Färben bei gewöhnlicher Temperatur.

Beim Färben von Wolle (heiß), Stärke oder Kaolin mit basischen Farbstoffen wird also die Salzsäure quantitativ von der Farbbase getrennt. Die Salzsäure bedarf aber einer Base zur Absättigung, damit der Färbevorgang entsprechend günstig verläuft; beim Kaolin sättigt sie sich mit Bestandteilen desselben, bei der Stärke (wie nachgewiesen wurde) mit den Aschenbestandteilen der Stärke, und bei der Wolle? Nun wahrscheinlich mit deren Mineralbestandteilen oder einem aus der Faser abgespaltenen Amin.

Wie aus den Arbeiten von Jacquemin[1] bekannt ist, wird Wolle von der wässerigen Lösung der Carbinolbase des Triamidotriphenylmethans sofort intensiv rot angefärbt. Wie ich mich überzeugt habe, geht dies selbst in ziemlich stark alkalischer (Soda- oder Ammoniak-) Lösung ganz glatt von statten und ist das Resultat dieses Versuches sehr überraschend.[2]

---

[1] Sitzungsberichte der Pariser Akademie, 24. Jänner 1887.

[2] Besonders schön geht der Versuch, wenn man eine Fuchsinlösung in der Hitze mit ziemlich viel Ammoniak entfärbt und dann einen Wollstreifen einhängt. Dabei färbt sich das Bad, von der Wolle ausgehend, ebenfalls rötlich, offenbar infolge der Auflösung von sauren Wollbestandteilen in der stark ammoniakalischen Flotte.

Man könnte annehmen, daß hiebei eine Wasserabspaltung unter Bildung der chinoiden Farbbase stattfindet und daß die Farbbase dann von der Wolle aufgenommen werde oder der Vorgang wäre einfacher so zu erklären, daß zwischen der Wolle und der Carbinolbase einfache Wasserabspaltung und Bildung eines Farbsalzes mit chinoider Base stattfinde, analog dem Übergange von Carbinolbase in Fuchsin.

Dem kann ich noch hinzufügen, daß auch Kaolin und andere saure Silikate in ganz gleicher Weise mit Carbinolbase, aber erst beim schwachen Erwärmen intensiv rot angefärbt werden. Hier geht indes das Anfärben in alkalischer (ammoniakalischer) Flotte nur dann, wenn wenig freies Ammoniak vorhanden ist, da die Absättigung des freien Alkalis infolge der schwierigen Zersetzlichkeit (Aufschließbarkeit) der Silikate nicht so rasch bewerkstelligt werden kann.

Schicksal der Farbbase beim Färbeprozeß mit basischen Farbstoffen.

Da bei dem Färbeprozeß mit Fuchsin, gleichgültig, welches Material gefärbt wird, das Chlor dieses Farbstoffes quantitativ in der Flotte zurückbleibt, so muß die Farbbase von der zu färbenden Substanz als solche aufgenommen worden sein. Dies soll nach der chemischen Theorie durch Salzbildung, nach der mechanischen durch Adsorption geschehen, beziehungsweise nach Binz und Schroeter[1] durch einen Kondensationsvorgang bewerkstelligt werden.

v. Baeyer und Villiger[2] haben vor kurzer Zeit gefunden, daß bei der Abscheidung der Farbbase aus dem Fuchsin sich diese nicht in das Carbinol, sondern in eine polymere farblose Base umwandelt, welche indes mit Säure wieder in das Salz der Farbbase zurückverwandelt werde.

Beruht der Färbeprozeß auf einer Salzbildung, so kann die polymere farblose Farbbase keine Rolle bei diesem Prozesse

[1] Berl. Ber., *35*, 4225.

[2] Berl. Ber., *37*, 597 und 1183.

spielen. Ist jedoch der Färbeprozeß durch Adsorptionserscheinungen zu erklären, so ist anzunehmen, daß sich bei der Zerlegung des Farbsalzes die frei werdende Farbbase zur farblosen Farbbase polymerisieren kann. Im letzteren Falle würde dann aber keine oder doch zum mindesten nur eine schwache Färbung zu stande kommen. Diese einfache Überlegung scheint schon gegen einen rein physikalischen Vorgang beim Färbeprozeß zu sprechen. Folgende Versuche unterstützten diese Anschauung noch wesentlich.

Ein bei den folgenden quantitativen Versuchen unter 1. angeführtes, mit Fuchsin kalt angefärbtes Kaolin *P*, das an Wasser absolut nichts mehr abgab, wurde durch 10 Tage im Soxhletapparate mit 95prozentigem Alkohol extrahiert. Zu Anfang der Extraktion lief der Alkohol intensiv rot gefärbt ab, bald indessen wurde das abfließende Lösungsmittel farblos und erschien nur bei längerem Stehen in der Extraktionshülse (über Nacht) immer wieder etwas gefärbt. Nach der angegebenen Zeit wurde das kaum merkbar farbloser gewordene Kaolin in frischen Alkohol gebracht und unter Wechsel des Alkohols wiederholt ausgekocht, endlich am Filter gesammelt und reichlich mit Alkohol gewaschen. Das trockene Kaolin hatte nach dieser gewiß intensiven Alkoholbehandlung gegenüber dem nicht extrahierten gleichen Produkt kaum an Farbintensität eingebüßt und die letzten zum Auskochen verwendeten Alkoholmengen waren kaum mehr gefärbt. Alkohol entzieht also dem gefärbten Kaolin anfangs etwas Farbstoff, doch findet dieser Vorgang bald seine Grenze.

Im ursprünglichen gefärbten Kaolin und in der extrahierten Probe wurden dann, wie im folgenden Kapitel beschrieben ist, Kohlenstoffbestimmungen ausgeführt.

10 *g* des ursprünglichen gefärbten Kaolins enthielten (wie später durch die Analyse belegt wird) 0·0838 *g* Kohlenstoff.

0·8676 *g* des mit Alkohol extrahierten, gefärbten Kaolins, bei 100° zum konstanten Gewicht getrocknet, gaben 0·0215 *g* Kohlendioxyd, entsprechend 0·0058636 *g* Kohlenstoff.

In 10 *g* der extrahierten Probe war also noch 0·0676 *g* Kohlenstoff vorhanden, also über 80% des ursprünglich enthalten gewesenen Kohlenstoffs.

Im mit Fuchsin gefärbten Kaolin ist also der größte Teil der Farbbase in einer sehr festen Form, ein kleiner Teil jedoch nur lose gebunden.

Infolgedessen schlugen Versuche mit Kilogrammen gefärbten Kaolins vollständig fehl, da es nach wiederholter Extraktion mit Alkohol nur gelang, etwa 10% des angewendeten Fuchsins als Farbbase zurückzugewinnen. Ich versuchte nun, normal mit Fuchsin gefärbtes Schafwollgewebe mit Alkohol zu extrahieren, wobei genau dieselbe Erscheinung wie beim gefärbten Kaolin auftrat: Anfangs wurde der Alkohol stark gefärbt, allmählich ließ die Intensität der Farbe des Lösungsmittels nach und schon beim dritten Wechsel des Alkohols wurde dieser nur spurenweise beim Kochen gefärbt; dabei hatte die Wollprobe nur sehr wenig an Farbintensität verloren, die Nuance war nur reiner, etwas violetter geworden. Es ist also, entgegen früheren Angaben, nicht möglich, der mit Fuchsin gefärbten Wolle den Farbstoff mit heißem Alkohol vollständig zu entziehen; auch hier erscheint also die Farbbase zum größten Teil in einer festeren, zum weit geringerem Teile lose gebunden.

Auch das Verhalten des gefärbten Kaolins und der gefärbten Wolle gegenüber anderen Reagentien, wie Essigsäure, Salzsäure, verdünnter Lauge ist nahezu das gleiche.

Auf Grund dieser Versuche muß man also annehmen, daß der größte Teil der Farbbase chemisch, in salzartiger Form gebunden erscheint und nur ein ganz kleiner Teil derselben vielleicht durch Adsorption auf dem gefärbten Material befestigt ist. Da nach Entfernung des letzteren Teils (mit Alkohol) die Substanz noch immer intensiv gefärbt ist, ist der Grund der eigentlichen Färbung in der Bildung einer chemischen Verbindung zu suchen; der durch Adsorption gebundene Teil der Farbbase könnte nun nuancierend wirken.[1]

Es ist wohl auch hier wieder gestattet, die gewonnenen Resultate auch auf andere basische Teerfarbstoffe auszudehnen.

---

[1] Die Annahme einer durch Adsorption gebundenen gefärbten Farbbase ist indes, wie oben angeführt, infolge der Arbeiten von v. Baeyer und Villiger sehr unwahrscheinlich.

Quantitative Versuche des Anfärbens von Kaolin mit basischen Farbstoffen.

Bei den ersten Versuchen des Anfärbens von Kaolin mit basischen Farbstoffen konnte beobachtet werden, daß sich Kaoline verschiedener Provenienz nicht vollkommen gleich verhielten. So zeigte ein lange Jahre im Laboratorium gestandenes, geschlämmtes Kaolin ein besonders gutes Anfärbevermögen, während ein erst kürzlich bezogenes Kaolinmuster ein weitaus geringeres Anfärbevermögen aufwies. Auch eine Probe Zettlitzer Kaolin, welche ich der Freundlichkeit des Herrn Prof. Linke verdanke, zeigte nur ein mittleres Anfärbevermögen, während ein mit Kaolin *P* bezeichnetes Muster eines hiesigen Händlers nach dem Schlämmen ein weitaus größeres Anfärbevermögen besaß. Die besser wirkenden Kaolinsorten besaßen folgende Zusammensetzung:

	Altes Kaolinmuster	Zettlitzer Kaolin	Kaolin *P*
Verlust bei 100°	2·236%	—	0·811%
Glühverlust	12·362	12·82%	12·340
SiO_2	46·647	46·34	49·109
Fe_2O_3	1·060	1·19	0·860
Al_2O_3	37·641	38·63	36·387
CaO	0·494	Spuren	0·318
MgO	0·288	Spuren	0·121
Alkalien (K_2O)	1·263	1·75	0·963
SO_3	0·702	Spuren	0·424
Cl	—	—	—
CO_2	—	?	—

Diesen Analysen zufolge wäre das Muster »Kaolin *P*« das kieselsäurereichste und auch das sauerste Kaolinmuster und würde dies auch sein günstiges Verhalten beim Anfärben erklären.

Um nun von Zufälligkeiten unabhängig zu sein, wurden alle Versuche mit selbstgeschlämmtem Kaolin *P* ausgeführt.

Die Versuche gingen dahin, festzustellen, ob Kaolin bestimmte Mengen Farbbasen aufzunehmen vermag, ob eine

Äquivalenz in der Aufnahme verschiedener Farbbasen zu konstatieren ist und welchen Einfluß Verdünnung beziehungsweise Konzentration und Temperaturerhöhung der Farbflotte auf die Aufnahmsfähigkeit ausüben.

Man konnte hier bestimmtere Resultate voraussehen, da das anzufärbende Material ein anorganisches war und sich außer der kolorimetrischen Untersuchung der Farbflotte auch noch die Möglichkeit der Untersuchung des gewaschenen Farblackes auf seinen Kohlenstoffgehalt (eventuell Stickstoffgehalt) bot.

Die ersten quantitativen Versuche wurden auch auf dem erstgenannten Wege mittels des Wolff'schen Kolorimeters verfolgt. Um persönlichen Täuschungen auszuweichen, wurden die Beobachtungen stets von drei Personen ausgeführt und fielen diese fast stets übereinstimmend aus. Die Resultate konnten indes in gar keine Übereinstimmung gebracht werden und die später vorgenommenen Kontrollen durch die Kohlenstoffbestimmung ergaben, daß die auf kolorimetrischem Wege gefundenen Werte entweder bis 33% zu hoch oder bis 18% zu niedrig gefunden worden waren. Ich will vorläufig hier nicht auf die Ursachen dieser Fehler eingehen, ich möchte nur durch diese Tatsachen die Unverläßlichkeit der kolorimetrischen Methode bei gleichartigen Untersuchungen feststellen und bemerken, daß die Fehlerquellen bei Versuchen mit der durchaus nicht unlöslichen Wolle aller Wahrscheinlichkeit noch zahlreicher sein müssen.

Ich beschränkte mich deshalb bei weiteren Versuchen nur auf die zweite Methode.

Je 10 *g* Kaolin *P* wurden heiß oder kalt mit der Farbstofflösung behandelt, nach einer halben Stunde der gefärbte Niederschlag mit heißem oder kaltem Wasser so lange dekantiert, bis die abgezogene Flüssigkeit farblos war. Das gefärbte Kaolin wurde nun am Filter gesammelt, dann an der Luft und schließlich bei 100° zum konstanten Gewicht getrocknet. Ich erwähne nochmals, daß das verwendete Kaolin kohlensäurefrei war. Die Bestimmung des Kohlenstoffes geschah durch Verbrennung wie bei der Elementaranalyse; aus der gefundenen Kohlensäure wurde der Kohlenstoffgehalt und aus diesem

unter Zugrundelegung der chinoiden Farbbasenformel die Menge der aufgenommenen Farbbase berechnet.

1. 10 *g* Kaolin *P* wurden kalt mit 40 *cm*³ einer Lösung von 4 *g* Diamantfuchsin (Bayer & Comp.) im Liter angefärbt 0·8096 *g* des erhaltenen Farblackes gaben 0·0249 *g* Kohlensäure, entsprechend 0·0068 *g* Kohlenstoff. In 10 *g* Lack sind also 0·0838 *g* Kohlenstoff enthalten.
2. 10 *g* Kaolin *P* wurden heiß mit 80 *cm*³ einer Lösung von 2 *g* Diamantfuchsin (Bayer & Comp.) im Liter angefärbt. 0·7870 *g* des erhaltenen Farblackes gaben 0·0217 *g* Kohlensäure, entsprechend 0·0059 *g* Kohlenstoff. In 10 *g* Lack sind also 0·0752 *g* Kohlenstoff enthalten.
3. 10 *g* Kaolin *P* wurden heiß mit 80 *cm*³ einer Lösung von 2 *g* Fuchsin (Farbwerke Höchst) im Liter angefärbt. 0·7568 *g* des erhaltenen Farblackes gaben 0·0214 *g* Kohlensäure, entsprechend 0·0058 *g* Kohlenstoff. In 10 *g* Lack sind also 0·0771 *g* Kohlenstoff enthalten.
4. 10 *g* Kaolin *P* wurden heiß mit 250 *cm*³ einer Lösung, enthaltend 1 *g* Diamantfuchsin (Bayer & Comp.) angefärbt. 0·8307 *g* des erhaltenen Farblackes gaben 0·0215 *g* Kohlensäure, entsprechend 0·0059 *g* Kohlenstoff. In 10 *g* Lack sind demnach 0·0705 *g* Kohlenstoff enthalten.
5. 10 *g* Kaolin *P* wurden heiß mit 80 *cm*³ einer Lösung, enthaltend 1·875 *g* Parafuchsin (Farbwerke Höchst) im Liter angefärbt. 0·7654 *g* des erhaltenen Lackes gaben 0·0173 *g* Kohlensäure, entsprechend 0·0052 *g* Kohlenstoff. In 10 *g* Lack sind demnach 0·0679 *g* Kohlenstoff enthalten.
6. 10 *g* Kaolin *P* wurden heiß mit 40 *cm*³ einer Lösung, enthaltend 3·195 *g* Methylenblau *IaD* (Farbwerke Höchst) im Liter angefärbt. 0·8163 *g* des erhaltenen Farblackes gaben 0·0212 *g* Kohlensäure, entsprechend 0·0058 *g* Kohlenstoff. In 10 *g* Lack sind also 0·0708 *g* Kohlenstoff enthalten.
7. 10 *g* Kaolin *P* wurden kalt mit 40 *cm*³ derselben Methylenblaulösung wie unter 6. angefärbt. 0·8311 *g* des erhaltenen Lackes gaben 0·0212 *g* Kohlensäure, entsprechend 0·0058 *g*

Kohlenstoff. In 10 *g* Lack sind demnach 0·0695 *g* Kohlenstoff enthalten.

8. 10 *g* Kaolin *P* wurden heiß mit 80 *cm*³ einer Lösung von 1·595 *g* Methylenblau *IaD* (Farbwerke Höchst) im Liter angefärbt. 0·8249 *g* des erhaltenen Farblackes gaben 0·0216 *g* Kohlensäure, entsprechend 0·0058 *g* Kohlenstoff. In 10 *g* Lack sind demnach 0·0714 *g* Kohlenstoff enthalten.
9. 10 *g* Kaolin *P* wurden heiß mit 250 *cm*³ einer Lösung, enthaltend 1 *g* Methylenblau *IaD* (Farbwerke Höchst) angefärbt. 0·8030 *g* des erhaltenen Farblackes gaben 0·0196 *g* Kohlensäure, entsprechend 0·00534 *g* Kohlenstoff. In 10 *g* Lack sind also 0·0665 *g* Kohlenstoff enthalten.
10. 10 *g* Kaolin *P* wurden heiß mit 80 *cm*³ einer Lösung, enthaltend 2·755 *g* Kristallviolett (wasserhaltig, Badische Anilin- und Sodafabrik) im Liter angefärbt. 0·8370 *g* des erhaltenen Farblackes gaben 0·0326 *g* Kohlensäure, entsprechend 0·0089 *g* Kohlenstoff. In 10 *g* Lack sind demnach 0·1062 *g* Kohlenstoff enthalten.
11. 10 *g* Kaolin *P* wurden heiß mit 80 *cm*³ einer Lösung, enthaltend 2·755 *g* Kristallviolett (wasserfrei, Farbwerke Höchst) im Liter angefärbt. 0·8202 *g* des erhaltenen Farblackes gaben 0·0393 *g* Kohlensäure, entsprechend 0·0107 *g* Kohlenstoff. In 10 *g* des Lackes sind also 0·1305 *g* Kohlenstoff enthalten.
12. 0·9709 *g* des wie unter 10. erhaltenen Farblackes gaben 0·0406 *g* Kohlensäure, entsprechend 0·0111 *g* Kohlenstoff. In 10 *g* Lack sind demnach 0·1140 *g* Kohlenstoff enthalten.
13. 0·5110 *g* des wie unter 11. erhaltenen Farblackes gaben 0·0258 *g* Kohlensäure, entsprechend 0·0070 *g* Kohlenstoff. In 10 *g* Lack sind also 0·137 *g* Kohlenstoff enthalten.
14. 0·7967 *g* des wie unter 11. erhaltenen Farblackes gaben 0·0389 *g* Kohlensäure, entsprechend 0·0106 *g* Kohlenstoff. In 10 *g* Lack sind also 0·1335 *g* Kohlenstoff enthalten.

Die folgende Tabelle zeigt eine Zusammenstellung der hier erhaltenen Resultate und zugleich in der letzten Spalte die

aus dem Kohlenstoffgehalt der Lacke berechneten Mengen chinoider Farbbasen.

Farbstoff	Konzentration, in 1 Liter sind enthalten Gramm	Gebotene Kubikzentimeter	In 10 Gramm des Farblackes sind enthalten Gramm Kohlenstoff	In 10 Gramm des Farblackes sind enthalten Gramm Farbbase
1. Fuchsin	4	40	0·0838	0·105
2. »	2	80	0·0752	0·095
3. »	2	80	0·0771	0·097
4. »	4	250	0·0705	0·089
5. Parafuchsin	1·875	80	0·0679	0·085
6. Methylenblau	3·195	40	0·0708	0·105
7. »	3·195	40	0·0695	0·103
8. »	1·595	80	0·0714	0·105
9. »	4	250	0·0665	0·098
10. Kristallviolett	2·755	80	0·1062	0·132
11. » wasserfrei	2·755	80	0·1305	0·162
12. Kristallviolett	2·755	80	0·1140	0·141
13. » wasserfrei	2·755	80	0·1370	0·169
14. Kristallviolett wasserfrei	2·755	80	0·1335	0·115

Aus dieser Zusammenstellung ist zunächst zu entnehmen, daß für Fuchsin und Methylenblau weder die Verdünnung des gebotenen Farbstoffes noch die Temperatur einen nennenswerten Einfluß auf die Menge des aufgenommenen Farbstoffes ausübt; ferner wird auch bei einem großem Überschuß an Farbstoff nur eine bestimmte Menge aufgenommen. Es sei hier bemerkt, daß absichtlich stets so viel Farbstoff in Verwendung kam, daß die Farbflotte nicht entfärbt wurde, daß also ein Überschuß an Farbstoff vorhanden war.

Bezüglich der Versuche mit Kristallviolett ist zu bemerken, daß hier aus Versehen von den beiden verwendeten Sorten gleiche Mengen verwendet wurden. Die bei diesem Farbstoff erzielten Resultate stimmen bezüglich des wasserhaltigen Farbstoffes mit den bei den übrigen Farbstoffen erhaltenen Werten ziemlich gut überein; beim wasserfreien Kristallviolett wurden jedoch aus bisher nicht bekannten Ursachen wohl untereinander stimmende, aber den übrigen Farbstoffen gegenüber viel zu hohe Zahlen erhalten.

Läßt man nun die mit wasserfreiem Kristallviolett erhaltenen Resultate aus obigen Gründen vorläufig hinweg und dividiert zum Vergleich die für die übrigen Farbbasen erhaltenen Werte durch die Molekulargewichte der chinoiden Farbbasen (Fuchsin 302, Parafuchsin 288, Methylenblau 284 und Kristallviolett 372), so erhält man folgende Vergleichswerte:

1.	0·348	6.	0·369	10.	0·355
2.	0·314	7.	0·363	12.	0·379
3.	0·321	8.	0·369		
4.	0·295	9.	0·345		
5.	0·295				

Im Mittel aus diesen 11 Versuchen berechnet sich somit für das Kaolin *P* die Zahl

0·341.

Die Abweichungen von dieser Zahl fallen jedenfalls auf die Versuchsfehler; sie sind indes immerhin so geringfügig, daß man auf Grund der erhaltenen Werte ein äquivalentes Aufgehen der verschiedenen basischen Farbstoffe annehmen muß.

Es ist nun wohl gestattet, diese Tatsache auch auf andere saure Silikate auszudehnen; es läßt aber auch vermuten, daß das Anfärben dieser basischen Farbstoffe auf anderen Grundlagen in äquivalenten Mengenverhältnissen vor sich gehe; nur scheint die Konstatierung dieser Tatsache dort, wo komplizierte organische Verbindungen die Grundlagen bilden, außerordentlich schwierig zu sein.

Es müssen hier noch einige Versuche mitgeteilt werden, welche bezweckten, das Kaolin durch Behandeln mit Natron-

lauge oder Flußsäure aufnahmsfähiger für basische Farbstoffe zu machen.

Es wurden je 5 *g* Kaolin abgewogen und eine solche Gewichtsmenge mit Laboratoriumnatronlauge eine halbe Stunde am Wasserbade erwärmt, die andere gleiche Gewichtsmenge indes nur mit Wasser in gleicher Weise behandelt. Nach dem gründlichen Auswaschen der mit Lauge behandelten Probe wurden dann beide Gewichtsmengen in ganz gleicher Weise mit je 12 cm^3 einer Fuchsinlösung (enthaltend 1·26 *g* in 250 cm^3) warm eine halbe Stunde angefärbt und dann durch Dekantation gewaschen. In dem Filtrate wurden kolorimetrisch die noch vorhandenen Farbstoffmengen bestimmt und daraus die Menge des aufgenommenen Fuchsins berechnet. Dabei ergab sich, daß die mit Natronlauge behandelte Kaolinprobe mehr als die vierfache Menge Fuchsin gegenüber der nur mit Wasser behandelten Probe aufgenommen haben würde. Dies entsprach nun aber durchaus nicht der Farbe der gefärbten Kaoline, welche vermuten ließ, daß das mit Natron behandelte Kaolin höchstens die doppelte Farbstoffmenge gegenüber der Vergleichsprobe aufgenommen haben konnte. Eine Verbrennung ergab in der Tat, daß auch hier die kolorimetrische Untersuchung unverläßlich war und daß die Kohlenstoffzahlen im Verhältnis von 2 : 1 standen.

Die Behandlung desselben Kaolins mit Flußsäure ergab nach dem vollständigen Auswaschen ein Produkt, welches sich mit Fuchsinlösung etwas schlechter anfärbte als das mit Natronlauge behandelte Kaolin.

Die bei 100° getrockneten, mit Natronlauge oder Flußsäure behandelten Kaolinproben zeigten folgende prozentische Gehalte an Kieselsäureanhydrid und Aluminiumoxyd:

	Kaolin *P*	Mit Natronlauge behandeltes Kaolin *P*	Mit Flußsäure behandeltes Kaolin *P*
SiO_2	49·11 %	48·54 %	54·27 %
Al_2O_3	36·39	34·96	34·42
Molekularverhältnis:			
$SiO_2 : Al_2O_3$	2·29 : 1	2·36 : 1	2·69 : 1

Um die eigentümliche Wirkung der verschiedenen teils nicht, teils mit Salzsäure, Flußsäure oder Natronlauge behandelten Kaoline beim Färbeprozeß näher kennen zu lernen, wurden diese Kaoline bei 100° getrocknet, dann je $^1/_2\,g$ derselben mit gleichen Mengen gleicher Lösungen von Fuchsin, Methylenblau und Ponceau 2 *G* versetzt und zu den Mischungen entweder gleiche Mengen verdünntes Ammoniak oder verdünnte Salzsäure zugefügt. Die Proben wurden gut durchgeschüttelt und nach dem Absetzen die Farbe der Niederschläge und der über denselben stehenden Lösungen vergleichsweise ermittelt. Hiebei wurden folgende Resultate erhalten: Siehe Tabellen auf p. 1140 bis 1142.

Aus diesen Resultaten ist zu ersehen, daß das vorher mit Salzsäure behandelte Kaolin sich im wesentlichen in jeder Lösung gleich dem ursprünglichen, nicht weiter behandelten Kaolin verhält, daß das mit Flußsäure geätzte Kaolin ein anderes Verhalten zeigt, indem es die Lösungen der basischen Farbstoffe nicht ganz, dagegen die Lösung des sauren Farbstoffes in saurer Lösung sehr stark entfärbt, daß endlich das mit Natronlauge behandelte Kaolin sich sowohl in den Lösungen basischer als auch in sauren Lösungen saurer Farbstoffe stark anfärbt und dabei die Lösungen teils ganz, teils mehr oder weniger stark entfärbt.

Durch Behandlung eines Kaolins mit Flußsäure oder mit Natronlauge kann man demselben also abgeänderte, durch die chemische Veränderung bedingte Anfärbeeigenschaften erteilen.

Schließlich muß ich noch einer Versuchsreihe hier Erwähnung tun, welche ich, angeregt durch die Ansichten von Binz und Schroeter über die Zurückführbarkeit von Färbevorgängen ausgeführt habe, um den Einfluß steigender Salzsäuremengen auf das Färbevermögen von Fuchsin bei Schafwolle kennen zu lernen.

Gleiche Gewichtsmengen desselben Schafwollgewebes wurden unter ganz gleichen Umständen mit gleich viel Flüssigkeit, gleich viel derselben Fuchsinlösung, bei gleicher Temperatur und in gleicher Zeitdauer angefärbt. Nur wurden den Farbbädern steigende Mengen Salzsäure (1 $cm^3 = 0{\cdot}002045\,g$ HCl) zugesetzt, und zwar so, daß pro Molekül Farbstoff

Fuchsin.

Neutrale Lösung				Saure Lösung				Ammoniakalische Lösung			
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Kaolin *P*	Kaolin *P* mit Salzsäure behandelt	Kaolin *P* mit Flußsäure behandelt	Kaolin *P* mit Natron behandelt	Kaolin *P*	Kaolin *P* mit Salzsäure behandelt	Kaolin *P* mit Flußsäure behandelt	Kaolin *P* mit Natron behandelt	Kaolin *P*	Kaolin *P* mit Salzsäure behandelt	Kaolin *P* mit Flußsäure behandelt	Kaolin *P* mit Natron behandelt
Niederschlag: Normal stark gefärbt. Flüssigkeit: Sehr blaß gefärbt.	Wie 1.	Niederschlag: Normal gefärbt. Flüssigkeit: Deutlich fuchsinrot gefärbt.	Niederschlag: Normal sehr stark gefärbt. Flüssigkeit: Farblos.	Niederschlag: Blaß fleischfarben. Flüssigkeit: Farblos.	Wie 5.	Niederschlag: Dunkelrot gefärbt. Flüssigkeit: Fuchsinrot gefärbt.	Beinahe wie 7.	Wie 1.	Wie 1, nur setzt sich der Niederschlag sehr langsam ab.	Niederschlag: Schwächer gefärbt wie bei 1. Flüssigkeit: Besitzt schwach violetten Stich.	Wie 10.

Methylenblau.

Neutrale Lösung				Saure Lösung				Ammoniakalische Lösung			
13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
Kaolin *P*	Kaolin *P* mit Salzsäure behandelt	Kaolin *P* mit Flußsäure behandelt	Kaolin *P* mit Natron behandelt	Kaolin *P*	Kaolin *P* mit Salzsäure behandelt	Kaolin *P* mit Flußsäure behandelt	Kaolin *P* mit Natron behandelt	Kaolin *P*	Kaolin *P* mit Salzsäure behandelt	Kaolin *P* mit Flußsäure behandelt	Kaolin *P* mit Natron behandelt
Niederschlag: Normal stark gefärbt. Flüssigkeit: Farblos.	Wie 13.	Niederschlag: Wie bei 13. Flüssigkeit: Sehr blaß grünlichblau gefärbt.	Wie 13.	Wie 13.	Wie 13.	Niederschlag: Wie bei 13. Flüssigkeit: Deutlich grünblau gefärbt.	Wie 13.	Wie 13.	Wie 13.	Wie 19.	Wie 13.

Ponceau *GG*.

Neutrale Lösung				Saure Lösung				Ammoniakalische Lösung			
25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
Kaolin *P*	Kaolin *P* mit Salzsäure behandelt	Kaolin *P* mit Flußsäure behandelt	Kaolin *P* mit Natron behandelt	Kaolin *P*	Kaolin *P* mit Salzsäure behandelt	Kaolin *P* mit Flußsäure behandelt	Kaolin *P* mit Natron behandelt	Kaolin *P*	Kaolin *P* mit Salzsäure behandelt	Kaolin *P* mit Flußsäure behandelt	Kaolin *P* mit Natron behandelt
Niederschlag: ungefärbt. Flüssigkeit: Rotorange gefärbt.	Wie 25.										
		Wie 25.									
			Wie 25.								
				Wie 25.							
					Wie 25.						
						Niederschlag: Ziegelrot gefärbt. Flüssigkeit: Blaß gelborange gefärbt.					
							Niederschlag: Wie bei 31. Flüssigkeit: Schwächer wie bei 31 gefärbt.				
								Wie 25.			
									Wie 25.		
										Wie 25.	
											Wie 25.

(Monochlorhydrat) 3 Moleküle, 5 Moleküle, 9 Moleküle und 65 Moleküle HCl und mehr in Anwendung gelangten.

Es ergaben nun die gefärbten Wollproben, daß bis zu dem Zusatz von 5 Molekülen Chlorwasserstoff ein wesentlicher Unterschied in der Intensität der Färbungen nicht zu konstatieren war (die Nuancen gingen nur allmählich mehr ins Violette), daß aber schon die Probe mit 9 Molekülen Chlorwasserstoff einen wesentlichen Unterschied aufwies, indem sie lichter und violetter aussah; in weitaus schlechterer Art war natürlich die Probe mit 65 Molekülen Salzsäure angefärbt und konnte man gegenüber den ersten drei Proben einen Intensitätsunterschied von 50% wahrnehmen.

Die Zurückführbarkeit des Färbevorganges ist also auch bei Schafwolle und Fuchsin zu konstatieren. Daß ein gewisser Überschuß freier Säure noch nicht schädigend einwirkt, läßt sich durch die Absättigungsmöglichkeit der Säure durch basische Wollbestandteile ganz ungezwungen erklären.

Die Herren J. Haager, P. Gelmo, R. Doht und E. Tuschek haben mich bei der Ausführung dieser Arbeit eifrigst unterstützt, wofür ich ihnen den besten Dank ausspreche.

Zur Konstitution des β-*i*-Cinchonicins

von

K. Kaas.

Aus dem chemischen Institut der Universität Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 23. Juni 1904.)

Wie Zd. H. Skraup[1] gezeigt hat, geht das β-*i*-Cinchonin beim Schmelzen des sauren Sulfates in eine isomere Base über; es verhält sich in dieser Beziehung ganz so wie das Cinchonin, welches bei derselben Behandlung sich in das Cinchonicin umwandelt.

Die Umlagerung des Cinchonins ist nach der Untersuchung von v. Miller und Rhode[2] der Übergang einer tertiären Hydroxylverbindung in eine sekundäre Ketobase.

Ob die Umwandlung des β-*i*-Cinchonicins in derselben Art verläuft wie beim Cinchonin bedarf aber noch weiterer Aufklärung.

Denn ebensowenig wie es bisher gelungen ist, im β-*i*-Cinchonin eine Hydroxylgruppe nachzuweisen, gelang es, dessen Umlagerungsprodukt als Ketoverbindung zu charakterisieren und eben deshalb ist für das letztere statt der einfacheren Bezeichnung β-*i*-Cinchonicin der Name β-*i*-Pseudocinchonicin gewählt worden.

Zweck vorliegender Untersuchung war, festzustellen, ob das β-*i*-Pseudocinchonicin eine Enol- oder eine Ketoverbindung sei.

Der Nachweis wurde zunächst durch die Einwirkung von Phosphorpentachlorid versucht, welches in einer Hydroxyl-

---

[1] Wiener Monatshefte, *21*, 523 (1900).

[2] Berliner Berichte, *27*, 1279 (1894).

base an die Stelle eines OH ein Cl einführen mußte, in einer Ketoverbindung aber ein O allein durch 2 Cl ersetzen konnte.

Tatsächlich wurde eine Base erhalten, die nun ein Chloratom enthielt, es war aber dabei doch recht auffallend, daß auch bei Anwendung möglichst trockenen Materials bei der Einwirkung sehr reichlich Salzsäuregas entwich. Deshalb war es nicht unmöglich, daß die für die Ketoverbindung mögliche Reaktion eintritt, das Reaktionsprodukt aber sofort ein Molekül Salzsäure abspaltet.

Die Einwirkung von Essigsäureanhydrid lieferte keine kristallisierende Substanz. Dafür war die Benzoylverbindung leicht rein darzustellen. Die Existenz einer solchen kann selbstverständlich nichts für die Anwesenheit der Hydroxylgruppe beweisen, da eine sekundäre Ketobase doch auch ein Benzoylderivat liefern muß.

Doch war es wieder auffallend, daß die erhaltene Benzoylverbindung gegen alkoholisches Kali sehr beständig war.

Ein unzweideutiger Beweis für die Ketonatur wurde endlich durch die Einwirkung von Jodmethyl erbracht.

Das β-*i*-Cinchonicin, wie unter Weglassung des jetzt überflüssigen Wortes pseudo die Base von nun an heißen soll, gibt bei vorsichtiger Behandlung eine Jodmethylverbindung, aus welcher Ammoniak eine methylierte Base abspaltet, die in Form des Chlorhydrates sehr gut kristallisiert. In dieser Base ist das Methyl nicht an Sauerstoff gebunden, wie ihr Verhalten gegen Jodwasserstoff zeigte, sondern an Methyl; sie ist deshalb ganz so wie das Cinchonicin eine sekundäre Base und deshalb zweifellos eine Ketoverbindung.

Das läßt sich aber noch in einer anderen Art feststellen.

Wie Miller und Rhode[1] gezeigt haben, geht das Jodmethylat des Cinchonins, mit Kalilauge zerlegt, unter Abspaltung von Jodwasserstoff in eine Base über, welche identisch ist mit jener, die durch Methylierung des Cinchonicins entsteht.

Ganz Analoges stellte sich für das β-*i*-Cinchonin heraus.

---

[1] Berl. Ber., *27*, 1187 (1894).

Dessen Jodmethylat gab, mit wässerigem Kali gekocht, eine Base, deren Chlorhydrat identisch ist mit jenem, das durch Methylierung des β-*i*-Cinchonicins entsteht.

Letzteres muß also auch deshalb zum β-*i*-Cinchonin in derselben Beziehung stehen wie das Cinchonicin zum Cinchonin.

Durch diese Versuche gewinnt die Auffassung von Skraup, β-*i*-Cinchonin sei trotz seines abweichenden Verhaltens bei Reaktionen, die sonst für Hydroxylverbindungen beweisend sind, doch nur ebenso wie das Cinchonin eine Hydroxylverbindung und das β-*i*-Cinchonicin trotz analoger Anomalien eine Ketoverbindung, eine weitere Stütze.

Und was für das β-*i*-Cinchonin und das β-*i*-Cinchonicin hier auseinandergesetzt ist, gilt dann auch für das α-*i*-Cinchonin und das α-*i*-Cinchonicin.

Einwirkung von Phosphorpentachlorid.

Das β-*i*-Cinchonicin wurde nach der Vorschrift von Skraup in Form des gut kristallisierenden Chlorhydrates dargestellt.

5 *g* des bei 105° getrockneten Salzes wurden mit 10 *g* Phosphorpentachlorid und 40 *g* Chloroform vermischt. Hiebei trat geringe Erwärmung ein. Nun wurde durch zwei Stunden am Wasserbade erwärmt, wobei Entwicklung von Salzsäuregas zu beobachten war. Dann wurde der Kolbeninhalt unter Kühlung mit Wasser vermischt, das Chloroform von der wässerigen Lösung getrennt und letztere mit Ammoniak und Äther ausgeschüttelt. Die nach dem Abdestillieren des Äthers hinterbleibende Masse ist sirupös und konnte auch nach genauem Neutralisieren mit Salzsäure eine Kristallisation nicht erzielt werden. Der Sirup, in Salpetersäure gelöst, gibt keine Chlorreaktion. Nach dem Glühen mit Kalk ist aber die Chlorreaktion des Sirups sehr deutlich. Um zu einer analysenfähigen Substanz zu kommen, wurde der Sirup in absolutem Äther gelöst und in diese Lösung trockenes Salzsäuregas eingeleitet, worauf reichliche Abscheidung eines gelblichen, higroskopischen, in mikroskopischen kurzen derben Prismen kristal-

lisierenden Körpers eintrat. Der Schmelzpunkt dieses Körpers lag bei 150°. Dieser änderte sich auch nicht, nachdem das Salz in Wasser gelöst, diese Lösung mit Ammoniak und Äther ausgeschüttelt, letzterer getrocknet und durch neuerliches Einleiten von Salzsäuregas das Salz wieder ausgefüllt worden war. Die durch Glühen mit Kalk ausgeführte Chlorbestimmung lieferte folgendes Resultat:

0·1342 *g* bei 105° getrocknete Substanz gab 0·1386 *g* AgCl.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{19}H_{21}N_2Cl.2\,HCl$	Gefunden
Cl.....	27·3	25·56

Bei der Titration nach Vollhard verbrauchten:

0·1045 *g* bei 105° getrocknete Substanz 5·2 cm^3 $^1/_{10}$ normale Silberlösung.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{19}H_{21}N_2Cl.2\,HCl$	Gefunden
Cl.....	18·40	17·7

Dieses saure Chlorhydrat wurde in einer Lösung von Eisessig mit Silberacetat behandelt. Es trat schwache Erwärmung ein. Nach öfterem Schütteln, Erwärmen und 24stündigem Stehenlassen wurde filtriert, mit Wasser verdünnt und mit Ammoniak und Äther ausgeschüttelt. Der Rückstand nach dem Abdestillieren des letzteren war ölig und gab nach dem Glühen mit Kalk eine starke Chlorreaktion. Eine Abspaltung des im Molekül befindlichen Chlors hat also nicht statt. Auch Cinchoninchlorid gab, in derselben Weise behandelt, dasselbe negative Resultat.

Einwirkung von Benzoylchlorid.

10 *g* im Vakuum getrocknete Base, mit 20 *g* trockenem Benzol und 17 *g* Benzoylchlorid vermischt, ließen nach drei Minuten langem Schütteln unter Erwärmung eine reichliche Menge eines gelben Körpers ausfallen, so daß der Kolbeninhalt

fast erstarrte. Der Körper abgesaugt und mit Äther bis zum Verschwinden des Geruches nach Benzoylchlorid gewaschen, schmolz bei 220°. Aus Wasser läßt sich der Körper sehr gut umkristallisieren und schießt er in schönen Nadeln aus. Nach dreimaligem Umkristallisieren lag der Schmelzpunkt bei 228°. Die Kristalle enthalten 1 Molekül Kristallwasser.

0·2194 *g* verloren, bei 105° getrocknet, 0·0075 *g*.

	Berechnet für $C_{26}H_{25}.N_2O_2.HCl+H_2O$	Gefunden
1 H_2O.....	3·9	3·88

0·2009 *g* bei 105° getrocknet gaben 0·0646 *g* AgCl.

0·1268 *g*, bei 105° getrocknet, gaben 0·3334 *g* CO_2 und 0·0691 H_2O.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{26}H_{25}N_2O_2.HCl$	Gefunden
Cl.....	8·39	7·95
C	71·81	71·71
H	6·21	6·10

Mit Ammoniak in Wasser suspendiert und mit Äther ausgeschüttelt, trat nach einiger Zeit völlige Lösung ein; die vom Äther getrennte wässerige Schicht gab, mit Schwefelsäure angesäuert und mit Wasserdampf destilliert, keine Benzoësäure im Destillat. Auch mit alkoholischem Kali durch eine halbe Stunde am Dampfbade erhitzt, gab die Flüssigkeit, mit Äther ausgeschüttelt und mit Schwefelsäure angesäuert, beim Destillieren im Wasserdampfstrom keine Spur von Benzoësäureabscheidung.

Die freie Benzoylbase in fester Form zu erhalten, gelang nicht.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid.

5 *g* Base wurde mit 50 *g* Essigsäureanhydrid durch 5 Stunden am Wasserbade erhitzt, zum Sirup verdunstet, mit Alkohol nochmals eingedampft, mit Wasser aufgenommen und mit Äther unter Zusatz von Sodalösung ausgeschüttelt.

Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterblieb ein dicker Sirup, der weder aus trockenem Äther noch aus Ligroin oder Benzol fest erhalten werden konnte. Auch beim Fällen einer Lösung des Körpers in Benzol mit Ligroin fiel er wieder ölig aus. Auch der Versuch, ein neutrales Chlorhydrat kristallisiert zu erhalten, scheiterte.

Daß Acetylierung erfolgt ist, geht aus folgendem Versuch hervor. Der ölige Körper wurde mit alkoholischem Kali eine Stunde erwärmt, der größte Teil des Alkohols sodann verdunstet, sodann mit Wasser aufgenommen und von der abgeschiedenen Base abfiltriert. Das eingetrocknete Filtrat gab deutlichen Geruch nach Essigäther, als es mit Alkohol und Schwefelsäure erwärmt wurde.

Einwirkung von Jodmethyl.

Reines β-*i*-Cichonicin-Chlorhydrat wurde mit Ammoniak zerlegt, mit Äther ausgeschüttelt, die ätherische Lösung getrocknet und der nach dem Abdestillieren des Äthers verbleibende Rückstand bis zur Gewichtskonstanz im Vakuum getrocknet. Die so im Gewichte von 4·8 *g* erhaltene Base wurde in wenig absolutem Methylalkohol gelöst und mit der für den Eintritt eines Methyls berechneten Menge Jodmethyl (2·9 *g*) vermischt, wobei mäßige Temperaturerhöhung zu beobachten war. Nach mehrstündigem Stehen war eine ziemlich beträchtliche Menge eines gelblichen Körpers ausgeschieden, der abgesaugt, mit Methylalkohol gewaschen und dann aus einem Gemenge von 7 Teilen Methylalkohol und 3 Teilen Wasser öfters umkristallisiert wurde. Erhitzt, wird der Körper bei 200° dunkler und zersetzt sich bei 268°. Die ausgeführte Jodbestimmung gab folgende Zahlen:

0·2505 *g* bei 105° getrocknete Substanz gaben 0·1336 AgJ.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{19}H_{21}N_2O.(CH_3)HJ$	Gefunden
J.....	29·13	28·82

Der so erhaltene Körper ist schwach gelblich und besteht aus kurzen dicken Prismen.

2 *g* dieses Körpers wurden in wässerigem Methylalkohol gelöst, diese Lösung mit Ammoniak in der Kälte zerlegt, die in Freiheit gesetzte Base mit Äther ausgeschüttelt und letzterer bis zum Verschwinden der Jodreaktion gewaschen.

Der nach dem Verdunsten des Äthers bleibende Rückstand ist ölig und jodfrei. Das daraus hergestellte neutrale Chlorhydrat war erst ölig, kristallisierte aber nach mehreren Tagen größtenteils, und zwar in rundlichen Kristallnestern, die aus feinen Nadeln bestanden und dem Ansehen nach von β-*i*-Pseudocinchonicinchlorhydrat sicher verschieden waren. Durch öfteres Umkristallisieren aus Wasser wurde der Körper in langen, feinen, zu Büscheln vereinigten Nadeln erhalten. Eine versuchte Methoxylbestimmung nach Zeisel verlief ergebnislos, die nach Herzig-Mayer ausgeführte Bestimmung des Methyls am Stickstoff gab folgende Zahlen:

0·3067 *g* in Vakuum getrocknet gaben 0·2163 *g* AgJ.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{19}H_{21}N_2O(CH_3)HCl$	Gefunden
CH_3	4·35	4·50

Somit ist die Methylgruppe an Stelle des Wasserstoffes der Imidogruppe getreten.

Da es von Interesse war, wie sich das Jodmethylat des β-*i*-Cinchonins bei der Behandlung mit Kaliumhydroxyd verhält, wurde das Jodmethylat dieser letzteren Base dargestellt, wie dies von Skraup[1] beschrieben ist.

Ich konnte diesen Körper schon nach mehrstündigem Stehen in der Kälte in reichlicher Ausbeute erhalten.

8 *g* dieses Jodmethylates wurden mit 2 *g* Kaliumhydroxyd und 500 *g* Wasser durch 6 Stunden am Wasserbade erhitzt, wobei die Kristalle verschwanden und statt dessen ein öliger Körper in großen Tropfen ausfiel. Die erkaltete trübe Flüssigkeit wurde

[1] Monatshefte für Chemie, *21*, 520 (1900).

mit Äther ausgeschüttelt, dieser bis zum Verschwinden der Jodreaktion mit Wasser gewaschen und mit Ätzkali völlig getrocknet. Bei langsamem freiwilligen Verdunsten blieb ein Sirup zurück, der in neutrales Chlorhydrat verwandelt wurde. Da dieses nach einem Tage noch nicht kristallisierte, impfte man es mit dem beim vorigen Versuche erhaltenen Methylkörper, worauf sogleich Kristallisation eintrat. Die erhaltenen Kristalle, mehrmals aus Wasser umkristallisiert, zeigen ganz dieselben Kristallformen wie das Chlorhydrat des Methyl-β-*i*-Pseudocinchonicin. Die nach Zeisel ausgeführte Methoxylbestimmung verlief negativ. Hingegen gab die nach Herzig und Mayer ausgeführte Methylbestimmung am Stickstoff nachstehendes Resultat:

0·4140 *g*, im Vakuum getrocknet, gaben 0·2993 *g* AgJ.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{19}H_{21}N_2O(CH_3)HCl$	Gefunden
CH_3	4·35	4·61

Einwirkung von sekundären asymmetrischen Hydrazinen auf Zucker

(I. Abhandlung)

von

stud. phil. **Rudolf Ofner.**

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Juli 1904.)

Der Behauptung Neuberg's,[1] daß nur Ketosen mit sekundär substituierten Hydrazinen Osazone liefern, bin ich vor kurzem in einer Arbeit »Zur Kenntnis einiger Reaktionen der Hexosen«[2] entgegengetreten, indem ich gezeigt habe, daß auch reine Glukose imstande ist, mit käuflichem Benzylphenylhydrazin unter Osazonbildung zu reagieren. Das von mir erhaltene Glukosazon hat sich mit dem zuerst von Neuberg dargestellten »Fruktosebenzylphenylosazon« (Schmelzpunkt 190°) als vollkommen identisch erwiesen. Der Schmelzpunkt lag nämlich ebenfalls bei 190°, ebenso jener einer Mischung der beiden Substanzen.

Was die Ausbeute anbelangt, so ist dieselbe ebenso klein, wie bei der Darstellung des Osazons aus Fruktose. Neuberg erhielt aus Fruktose 10 bis 15% der Theorie; ich bekam aus Glukose ungefähr ebensoviel, machte jedoch die Beobachtung, daß die Osazonmenge bei längerem Stehenlassen des Reaktionsgemisches nicht unerheblich zunehme.

---

[1] Berl. Ber., XXXV, 959, 2626 (1902).

[2] Monatshefte für Chemie, *25*, 611 (1904).

Ich habe nun Versuche angestellt, um festzustellen, ob sich etwa durch Abänderung der Versuchsbedingungen die Ausbeute an Osazon aus den beiden zunächst in Betracht kommenden Zuckern verbessern lasse.

Nachdem ich gefunden hatte,[1] daß das käufliche Benzylphenylhydrazin stark verunreinigt ist, indem es vor allem beträchtliche Mengen von Benzylidenbenzylphenylhydrazon neben etwas Phenylhydrazin enthält, mußte ich annehmen, daß das reine Präparat eine größere Menge Osazon liefern werde. Das Ergebnis der diesbezüglichen Versuche, bei denen ich ganz genau die gleichen Bedingungen wie früher beobachtete, war aber ein ganz unerwartetes. Weder aus Glukose noch aus Fruktose gelang es mir, bei Anwendung von reinem Benzylphenylhydrazin ein kristallisiertes Osazon zu erhalten.

Wohl scheidet sich nach einigen Stunden ein rotbraunes Öl ab, dieses konnte aber selbst durch Impfen mit Osazonkristallen nicht zum Erstarren gebracht werden und ging bei Zusatz von noch etwas Alkohol ebenso wie durch Äther glatt in Lösung. Aus diesem Umstande ergab sich nun, daß bei der Bildung des Osazons die Verunreinigungen des Benzylphenylhydrazins wesentlich beteiligt sind. Und zwar ist es, wie ich vorgreifend mitteilen will, das in dem käuflichen Benzylphenylhydrazin enthaltene Phenylhydrazin, welches in diesem Falle für die Osazonbildung unbedingt erforderlich ist. Fügt man nämlich zu einem nach Neuberg's Vorschrift, aber unter Anwendung von reinem Benzylphenylhydrazin und Fruktose hergestellten Reaktionsgemisch, das in dieser Form kein Osazon liefert, nachträglich eine geringe Quantität (drei Tropfen) Phenylhydrazin, so scheidet sich schon nach kurzer Zeit das Osazon aus. Die Ausbeute wird bei Zusatz von etwas mehr Phenylhydrazin größer.

Dieses Osazon ist ebenfalls identisch mit dem Neubergschen, bei 190° schmelzenden »Fruktosebenzylphenylosazon«. Rasch und in guter Ausbeute kann man dieses Osazon erhalten, wenn man in folgender Weise vorgeht: Man löst 1·8 *g* Fruktose

[1] Monatshefte für Chemie, *25*, 592 (1904).

in 10 cm^3 Wasser, fügt 5 g reines Benzylphenylhydrazin, ferner 1 g Phenylhydrazin hinzu, versetzt mit 6 cm^3 (50%) Essigsäure und soviel Alkohol, daß beim Erwärmen auf dem Wasserbad eine klare Lösung entsteht, erwärmt im ganzen durch 5 Minuten. In dem hierauf zu verschließenden Kölbchen erstarrt die Lösung beim Erkalten zu einem Kristallbrei, welcher mit 40prozentigem Alkohol überschichtet, verrieben und abfiltriert wird. Hierauf kristallisiert man in 70prozentigem Alkohol um. Ausbeute: 3·8 g, ungefähr die fünffache Menge der von Neuberg erhaltenen Ausbeute.

Ein mit dem Neuberg'schen »Fruktosebenzylphenylosazon« ebenfalls identisches Produkt erhielt ich bei der Einwirkung von überschüssigem, reinem Benzylphenylhydrazin auf Phenylglukosazon. Zu diesem Zwecke wurden 3 g Phenylglukosazon mit 9 g Benzylphenylhydrazin und 9 cm^3 (50%) Essigsäure versetzt und in ungefähr 130 cm^3 (85%) Alkohol durch 5 Stunden auf dem Wasserbade unter Rückflußkühlung erhitzt. Nach dreistündigem Kochen war noch ein Teil des Phenylglukosazons unverändert und schied sich erst nach ungefähr 12 Stunden zugleich mit den langen Nadeln des Reaktionsproduktes in Form ganz kleiner, zu kugeligen Aggregaten vereinigter Nädelchen vom Schmelzpunkt 202° aus. Bei Gegenwart eines Gemisches beider Osazone scheint die Kristallisation nämlich sehr verzögert zu werden. Es wurde daher nochmals erhitzt, wobei das Phenylglukosazon erst nach längerem Kochen in Lösung ging. Die heiße Lösung wurde durch ein Filter gegossen; sie schied hierauf beim Erkalten feine Nadeln einheitlicher Natur aus. Aus 25prozentiger Pyridinlösung umkristallisiert, schmilzt das Osazon bei 190°; der Schmelzpunkt ändert sich bei weiterem, zweimaligem Umkristallisieren nicht mehr.

Durch den Mischungsschmelzpunkt war die Identität dieses Osazons mit dem nach Neuberg aus Fruktose erhaltenen sichergestellt. Die Stickstoffbestimmung dieses Osazons ergab aber ein überraschendes Resultat.

0·2153 g Substanz gaben bei $t = 23°$, $b = 749·1$ mm 24·1 cm^3 feuchten Stickstoff.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für Phenyl-Benzylphenylosazon $C_{25}H_{28}O_4N_4$	Berechnet für Benzylphenylosazon $C_{32}H_{34}O_4N_4$
N.....	12·7	12·5	10·4

Die Substanz konnte somit nicht das erwartete Benzylphenylosazon sein. Dagegen verlangt die Theorie für das gemischte Osazon mit je einem Phenyl- und Benzylphenylhydrazinrest einen Stickstoffgehalt, der dem gefundenen Wert entsprechen würde. Es war somit anzunehmen, daß das Benzylphenylhydrazin nur einen Phenylhydrazinrest verdrängt hat. Der Versuch, aus diesem primär-sekundären Osazon noch den zweiten Phenylhydrazinrest durch überschüssiges Benzylphenylhydrazin zu verdrängen und ein bisekundäres Benzylphenylosazon zu erhalten, blieb erfolglos.

Eine Spaltung dieses gemischten Osazons (nicht Osazongemisch!) zum Zwecke des Nachweises beider Hydrazinverbindungen unterblieb, da sich das Osazon infolge seiner Unlöslichkeit in Wasser mittels Benzaldehyd nicht zerlegen läßt, konzentrierte Salzsäure aber, wie ich früher gezeigt habe,[1] auf Benzylphenylhydrazin an und für sich in dem Sinne einwirkt, daß sich auch stets Phenylhydrazin bildet, weshalb unter diesen Umständen bei der Zerlegung mit konzentrierter Salzsäure die Gegenwart des letzteren für das Vorhandensein des Phenylhydrazinrestes in dem gemischten Osazon nicht beweisend wäre. Ich habe mich daher zum Nachweis der beiden Hydrazinverbindungen in dem Osazon mit der Analyse der oftmals umkristallisierten Substanz begnügt.

Der Umstand, daß sich dieses Osazon mit dem nach Neuberg aus Fruktose und von mir aus Glukose und käuflichem Benzylphenylhydrazin dargestellten Osazon als identisch erwiesen hatte, machte es notwendig, die Richtigkeit meiner Beobachtung auch durch die Analyse der anderen Präparate zu kontrollieren.

---

[1] Monatshefte für Chemie *25*, 592 (1904).

Die Identität der Substanzen geht aus dem Umstande hervor, daß sie alle den gleichen Schmelzpunkt wie das nach Neuberg aus Fruktose dargestellte Osazon haben, daß ferner jede einzelne, gemischt mit diesem Fruktoseosazon, bei derselben Temperatur schmilzt wie das in demselben Bade befindliche reine Osazon der Fruktose. Ferner lieferten die Analysen aller dieser Substanzen übereinstimmende Resultate.

I. 0·2097 *g* Osazon aus Fruktose und käuflichem Benzylphenylhydrazin gaben bei $t = 23°$, $b = 744 \cdot 6$ *mm* 23·3 cm^3 feuchten Stickstoff.

II. 0·2037 *g* Osazon aus Fruktose und reinem Benzylphenylhydrazin nach Zusatz von Phenylhydrazin gaben bei $t = 23°$, $b = 740$ *mm* 22·8 cm^3 feuchten Stickstoff.

III. 0·2030 *g* Osazon aus Fruktose und reinem Benzylphenylhydrazin nach Zusatz von Phenylhydrazin gaben bei $t = 24°$, $b = 733$ *mm* 23·2 cm^3 feuchten Stickstoff.

IV. 0·1518 *g* Osazon aus Fruktose und reinem Benzylphenylhydrazin nach Zusatz von Phenylhydrazin gaben 0·3699 *g* CO_2 und 0·0862 *g* H_2O.

V. 0·2022 *g* Osazon aus reiner Glukose und käuflichem Benzylphenylhydrazin gaben bei $t = 23°$, $b = 740$ *mm* 22·6 cm^3 feuchten Stickstoff.

VI. 0·2153 *g* Osazon aus Phenylglukosazon durch Einwirkung von reinem Benzylphenylhydrazin gaben bei $t = 23°$, $b = 749 \cdot 1$ *mm* 24·1 cm^3 feuchten Stickstoff.

In 100 Teilen:

	Gefunden					
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C.....	—	—	—	66·47	—	—
H.....	—	—	—	6·31	—	—
N.....	12·6	12·5	12·67	—	12·5	12·7

	Berechnet für		
	Phenylglukosazon $C_{18}H_{22}O_4N_4$	Phenyl-Benzylglukosazon $C_{25}H_{28}O_4N_4$	Benzylphenylosazon $C_{32}H_{34}O_4N_4$
C	60·3	66·96	71·4
H	6·1	6·25	6·3
N	15·6	12·5	10·4

Die Analysen beweisen mit einer jeden Zweifel ausschließenden Sicherheit, daß das in Frage stehende Osazon nur das gemischte, primär-sekundäre Phenyl-Benzylphenylosazon sein kann, welches aber von Neuberg, der es aus Fruktose erhalten hat, irrtümlich als Benzylphenylosazon beschrieben worden ist. Letzteres konnte bisher nicht erhalten werden, was wohl sterische Behinderung zur Ursache haben dürfte.

Nachdem mir durch die oben angeführten Versuche bekannt geworden war, daß die Ausbeute an Osazon von dem Gehalt an Phenylhydrazin in dem käuflichen Benzylphenylhydrazin abhänge, wiederholte ich den Versuch von Neuberg, indem ich mit einer geringeren Menge Zucker arbeitete, während ich bei den anderen Zusätzen das von Neuberg beobachtete Quantum einhielt. Außerdem bediente ich mich bei diesem Versuch eines schon älteren, stark zersetzten Benzylphenylhydrazinpräparates. Auf diese Weise erzielte ich eine prozentisch höhere Ausbeute an Osazon.

1 *g* Fruktose wurde in wenig Wasser gelöst, mit 6 *g* eines älteren, käuflichen Benzylphenylhydrazins, ferner mit 4 cm^3 (50%) Essigsäure und 12 cm^3 Alkohol (96%) versetzt und 5 Minuten auf dem Wasserbad erwärmt. Hiebei blieb ziemlich viel eines braunen Öles ungelöst, herrührend von dem als Verunreinigung in dem Benzylphenylhydrazin enthaltenen, schwer löslichen Benzylidenbenzylphenylhydrazon. Es wurde nun im verschlossenen Kölbchen stehen gelassen und schon nach einer halben Stunde begann das Benzylidenbenzylphenylhydrazon zu kristallisieren; das Öl wurde durch Umschütteln rasch zum Erstarren gebracht. Nach ungefähr 24 Stunden wurde die dunkelbraune schmierige Kristallmasse abgesaugt, mit etwas absolutem Alkohol gewaschen, hierauf

mit Äther wiederholt digeriert, wobei die Verunreinigungen in Lösung gingen. Das Osazon blieb in Form eines gelblich-braunen amorphen Pulvers zurück und wurde aus Alkohol umkristallisiert und mit Äther gewaschen (Schmelzpunkt 190°). Ausbeute: 40% der Theorie.

Bei der Einwirkung von Phenylhydrazin in großem Überschuß auf das Benzylphenylhydrazon der Glukose entsteht, wie ich schon gezeigt habe, Phenylglukosazon, indem der Benzylphenylhydrazinrest verdrängt wird. Ein anderer Versuch, bei dem ich ungefähr die molekularen Mengen in Reaktion treten ließ, indem ich nach Zusatz der entsprechenden Menge 50prozentiger Essigsäure in möglichst verdünnter alkoholischer Lösung durch drei Stunden über einer kleinen Flamme erhitzte, lieferte zweierlei Kristalle, welche erst nach längerem Stehen zur Ausscheidung gelangten. Es war neben Phenylglukosazon auch das gemischte Phenyl-Benzylphenylosazon entstanden, indem nämlich bei Anwendung der molekularen Mengen von Phenylhydrazin nur eine teilweise Verdrängung des Benzylphenylhydrazinrestes eintritt.

Methylphenylhydrazin.

Veranlaßt durch die Beobachtungen, die ich bei der Einwirkung von Benzylphenylhydrazin auf Glukose gemacht hatte, habe ich auch versucht, das Methylphenylglukosazon auf direktem Wege aus Glukose und Methylphenylhydrazin darzustellen, was Emil Fischer[1] und Neuberg[2] nicht gelungen ist. Ersterer hat es aber auf indirektem Wege aus Glukoson dargestellt, wodurch der Beweis erbracht war, daß eine sterische Hinderung nicht vorliege, letzterer erhielt das identische Osazon aus Fruktose und sah sich dadurch veranlaßt, die Osazonbildung mit Methylphenylhydrazin, wie überhaupt mit sekundären asymmetrischen Hydrazinen als spezifische Ketosenreaktion hinzustellen.

Im Anfange stellte ich meine Versuche derart an, daß ich unter Anwendung von Glukose die gleichen Verhältnisse beobachtete, wie sie Neuberg für Fruktose vorschreibt.

[1] Berl. Ber. *22*, 91 (1889).

[2] Berl. Ber. XXXV, 959 (1902).

Hierauf ließ ich das Reaktionsgemisch im verschlossenen Kölbchen stehen und fand nach einigen Wochen eine schwarze teerige Substanz ausgeschieden, aus welcher durch Behandeln mit Äther lichtbraune Kristalle vom Schmelzpunkt 153° gewonnen werden konnten.

Bei Anwendung von weniger Wasser als die Neuberg'sche Vorschrift verlangt und von nur sehr wenig Alkohol schied sich das teerige Produkt schon nach 3 Tagen aus und nahm nach einiger Zeit an Quantität zu. Doch ist dieser Weg umständlich und gestattet eine nur sehr geringe Ausbeute.

Für die Gewinnung des Methylphenylglukosazons verfährt man am besten auf folgende Weise:

1·8 *g* Traubenzucker werden analog der Vorschrift Neuberg's in 10 *cm*³ Wasser gelöst, hierauf 4 *g* Methylphenylhydrazin und soviel Alkohol zugesetzt, daß eine klare Lösung entsteht. Nach Hinzugabe von 4 *cm*³ Essigsäure (50%) wird auf dem Wasserbade durch 5 Minuten erwärmt und hierauf im verschlossenen Kölbchen 24 bis 48 Stunden stehen gelassen. Sodann versetzt man mit dem zweifachen Volumen Äther und der fünffachen Menge Ligroin, erwärmt durch 3 Minuten auf dem Wasserbad und läßt, unbekümmert um das ausgeschiedene Wasser, stehen. Gewöhnlich schon nach $^1/_2$ bis 4 Stunden (manchmal dauert es auch 2 bis 3 Tage) beginnt die Ausscheidung des Methylphenylglukosazons in Form von rotgelben bis braunen Nadeln und ist nach einigen Stunden beendet. Durch Impfen und Reiben mit dem Glasstabe wird das Auskristallisieren beschleunigt. Hierauf wird abgegossen, die Kristalle mit etwas 40prozentigem Alkohol nachgewaschen und aus 40prozentigem Alkohol umkristallisiert. Es sind rotgelbe Nadeln, welche je nach der Schnelligkeit des Erhitzens bei 142 bis 153° schmelzen.[1] Ausbeute ungefähr 30 bis 35% der Theorie. Die Identität mit dem aus Fruktose gewonnenen

---

[1] 0·1494 *g* Substanz gaben bei $t = 26°$, $b = 748$ *mm* 19·8 *cm*³ feuchten Stickstoffs.

In 100 Teilen:	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{26}O_4N_4$
N	14·89	14·5

Präparate wurde durch den Schmelzpunkt einer Mischung beider Substanzen festgestellt, sie ergibt sich auch aus der Übereinstimmung der anderen Eigenschaften. Aus einem Gemisch von Chloroform und etwas Ligroin umkristallisiert, werden die Kristalle, wie schon Neuberg beobachtet hat, gelb und schmelzen etwas höher.

Bei Anwendung eines käuflichen Methylphenylhydrazinpräparates, welches durch seine Rotfärbung auf teilweise Zersetzung hinwies, erhielt ich neben den rotgelben Kristallen des Methylphenylglukosazons eine geringe Menge hellgelber Nadeln, welche sich in heißem 40prozentigen Alkohol nicht lösten und auf diese Weise von dem Methylphenylglukosazon getrennt werden konnten. Aus 96prozentigem Alkohol umkristallisiert, schmolzen sie bei 192°. Wie die weitere Untersuchung ergab, war dieses höher schmelzende, gelbe Produkt das Phenyl-Methylphenylglukosazon. Das angewendete Methylphenylhydrazin war somit durch geringe Mengen Phenylhydrazin verunreinigt. Letzteres dürfte durch teilweise Zersetzung des Präparates entstanden sein, ein analoger Fall, wie er von mir beim Benzylphenylhydrazin[1] näher studiert worden ist.

Bei Anwendung von Fruktose wurde das identische primärsekundäre Osazon erhalten. 1·8 *g* Fruktose wurden in 10 cm^3 Wasser gelöst, 4 *g* Methylphenylhydrazin, ferner 0·75 *g* Phenylhydrazin zugesetzt und umgeschüttelt. Durch Zufügen von einigen Kubikzentimetern Alkohol wurde eine klare Lösung hergestellt, welche nach Zusatz von 5 cm^3 (50%) Essigsäure im verschlossenen Kölbchen stehen gelassen wurde. Nach ungefähr einer Stunde war das Gemisch zu einem Brei rotbrauner und gelber Kristalle erstarrt. Derselbe wurde mit kaltem 40prozentigem Alkohol angerührt und abfiltriert. Beim Kochen mit 40prozentigem Alkohol gingen die rotbraunen Kristalle des Methylphenylfruktosazons in Lösung. Die ungelöst gebliebene, gelbe Substanz wurde aus heißem 96prozentigem Alkohol, in welchem sie sich ziemlich schwer löste, wiederholt umkristallisiert. Der Schmelzpunkt lag bei 192 bis 195°.

[1] Monatshefte für Chemie, *25*, 592 (1904).

Bei der Analyse gaben 0·2063 *g* Substanz bei $t = 22°$, $b = 740$ *mm* 28·3 *cm*³ feuchten Stickstoff.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{19}H_{24}O_4N_4$
N	15·4	15·0

Der Schmelzpunkt einer Mischung dieses Präparates mit dem oben erwähnten Phenyl-Methylphenylglukosazon lag bei 192°, woraus sich die Identität beider Substanzen ergeben hat.

Es wurde ferner der Versuch gemacht, das Methylphenylglukosazon aus dem Methylphenylhydrazon darzustellen. 1 *g* reines Methylphenylhydrazon[1] der Glukose wurden in 20 *cm*³ Alkohol von 40% heiß gelöst, 1·5 *g* Methylphenylhydrazin und 1·5 *cm*³ (50%) Essigsäure zugesetzt und auf dem Wasserbade durch 10 Minuten erhitzt, bis die Lösung orangerot geworden ist. Das verschlossene Kölbchen mit dem Reaktionsgemisch wurde nun 9 Stunden stehen gelassen, ohne daß selbst nach erfolgter Impfung eine Abscheidung von Kristallen eintrat. Hierauf wurde die Lösung mit dem doppelten Volumen Äther und der fünffachen Menge Ligroin versetzt, gut durchgeschüttelt; nach einigen Stunden kam etwas Osazon zur Ausscheidung. Aus dem Filtrate, welches noch durch eine halbe Stunde erhitzt wurde, erhielt ich nach einiger Zeit noch eine kleine Menge der Substanz. Im ganzen betrug die Ausbeute an Methylphenylglukosazon 0·7 *g* (ungefähr 50% der Theorie).

Das Methylphenylglukosazon läßt sich auch auf folgende Art erhalten: Man löst 1·8 *g* Traubenzucker in 10 *cm*³ Wasser, fügt 4 *g* Methylphenylhydrazin hinzu, versetzt mit Alkohol, bis eine klare Lösung entsteht, konzentriert dieselbe durch langsames Verdampfen und stellt über konzentrierte H_2SO_4.

---

[1] Das Methylphenylhydrazon wurde nach der Vorschrift Neuberg's (Ber., XXXV, 965, Anmerkung) dargestellt; doch wurde, nachdem die Lösung auf dem Wasserbade durch langsames Verdampfen ziemlich konzentriert worden war, im Vakuum über konzentrierter Schwefelsäure stehen gelassen, wodurch das Hydrazon nicht in Form eines Sirups, sondern direkt als weißer Kristallbrei erhalten wurde. Aus 96prozentigem Alkohol umkristallisiert, schmolz es bei 130° (nach Neuberg 130°).

Sobald das Hydrazon sich auszuscheiden beginnt, werden 4 cm^3 (50%) Essigsäure und ein wenig Alkohol zugesetzt und bis zum Sieden erwärmt. Hierauf gibt man Äther und Ligroin in den bereits angegebenen Mengen hinzu. Nach einigen Stunden ist das Osazon ausgeschieden.[1]

Nachdem ich nun gezeigt habe, daß Glukose mit Methylphenylhydrazin, wenn auch erst nach längerer Einwirkung und in geringerer Ausbeute, als es bei der Fruktose der Fall ist, ein Osazon zu bilden vermag, so ist es klar, daß der Nachweis der Ketosen neben Aldosen mittels sekundärer asymmetrischer Hydrazine unsicher ist.

Zum Schlusse erfülle ich die angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Guido Goldschmiedt, für die mir bei der Ausführung dieser Arbeit in so reichem Maße erwiesene Unterstützung meinen innigsten Dank zu sagen.

---

[1] Nach den Erfahrungen Lobry de Bruyn's und van Ekenstein's ist es nicht ausgeschlossen, daß bei diesem Versuche ein Teil der Glukose schon vor dem Zusatz der Essigsäure in Fruktose umgewandelt worden ist.

Über isomere *o*-Ketonsäureester

von

Guido Goldschmiedt, w. M. k. Akad., und **Alfred Lipschitz**.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Mit 2 Textfiguren.)

(**Vorgelegt in der Sitzung am 7. Juli 1904.**)

Vor etwa einem halben Jahre haben wir in kurzer Mitteilung[1] eine von uns durch Kondensation von Fluoren mit Phtalsäureanhydrid unter dem Einfluß von Aluminiumchlorid dargestellte Säure — die Fluorenoylbenzoesäure — beschrieben, mit welcher uns eine wichtige und bemerkenswerte Tatsache festzustellen gelungen ist.

Aus dieser Säure konnte nämlich zum ersten Male mit Sicherheit die Bildung strukturisomerer Ester von *o*-Ketonsäuren — Analoga der von Wegscheider entdeckten isomeren *o*-Aldehydosäuren — gewonnen werden.

Diese Beobachtung hat Hans Meyer, welcher schon früher[2] bemüht gewesen ist, dieses oft, aber ohne Erfolg bearbeitete Problem, und zwar an der Benzoylbenzoesäure zur Lösung zu bringen, und der auch Andeutungen für die Existenz isomerer Ester dieser Säure gewonnen hatte, veranlaßt, sich dieser Frage wieder zuzuwenden. Er hat dieselbe inzwischen[3] im positiven Sinne für die genannte und andere Ketonsäuren zur Erledigung gebracht.

---

[1] Berl. Ber., XXXVI, 4034 (1903).

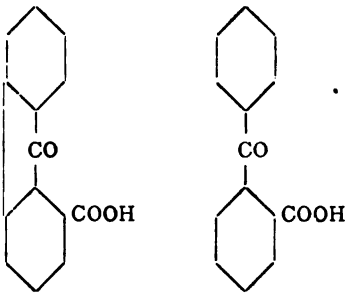
[2] Monatshefte für Chemie, *22*, 787 (1901).

[3] Monatshefte für Chemie, *25*, 475 (1904).

Auch wir haben noch einige ähnliche Fälle studiert, welche den gleichen Erfolg hatten, so daß bereits eine genügende Zahl isomerer Esterpaare von *o*-Ketonsäuren bekannt ist, um die Behauptung aufstellen zu dürfen, daß diese Art der Isomerie eine ebenso allgemeine Erscheinung ist als jene der schon so lange bekannten isomeren *o*-Aldehydosäureester.

In einem der untersuchten Fälle, die im nachstehenden mitgeteilt werden sollen, ist immer nur ein und derselbe Ester zur Beobachtung gelangt, nämlich bei der Fluorenonmethylsäure (1).

Bei der großen Ähnlichkeit der Struktur dieser Säure mit jener der Benzoylbenzoesäure:



ist es nicht zweifelhaft und auch leicht verständlich, weshalb die Erscheinung bei ersterer nicht auftritt. Die Diphenylbindung, das einzige die beiden Säuren Unterscheidende, ist in diesem Falle ein Hindernis für die Ringschließung.

Der ψ-Ester entsteht hier aus derselben Ursache nicht, welche der Bildung des Oxim- oder Hydrazonanhydrids, wie der eine [1] von uns gezeigt hat, im Wege steht. Wenn H. Meyer aus den Resultaten seiner Untersuchungen [2] zu dem Schluß kommt, daß »viele Umstände dafür sprechen«, daß die *o*-Ketosäuren im freien Zustande »Oxylaktone« sind, so kann das selbstverständlich für die Fluorenoncarbonsäure keine Geltung haben; dieser Säure muß vielmehr die Struktur einer Ketocarbonsäure zugesprochen werden. Noch in einem zweiten

[1] Monatshefte für Chemie, *23*, 886 (1902).

[2] Siehe nachstehende Abhandlung.

Falle, bei der β-Benzoylpicolinsäure, konnte bisher nur ein Ester, der bereits bekannte, erhalten werden.

o-Fluorenoylbenzoesäure.[1]

Die *o*-Fluorenoylbenzoesäure wurde durch Kondensation von je 30 *g* Fluoren und 20 *g* fein pulverisiertem Phtalsäureanhydrid mit 40 *g* fein verriebenem Aluminiumchlorid erhalten; als Lösungsmittel diente bei diesem Mengenverhältnis zirka $^1/_2$ *l* Petroläther (Fraktion zwischen 60 und 70°). Die träge verlaufende Reaktion mußte durch Erhitzen unterstützt werden. Nach ungefähr zweistündigem Sieden wurden etwa drei Viertel des Petroläthers abdestilliert und der Rest, welcher das überschüssige Fluoren in Lösung hält, noch heiß von dem am Boden des Gefäßes fest haftenden Kondensationsprodukt abgegossen. Der erkaltete Rückstand wurde mit Wasser vorsichtig zersetzt, das gebildete Aluminiumhydroxyd mit Salzsäure größtenteils in Lösung gebracht, die Fluorenoylbenzoesäure dem Rückstand durch mehrmalige Extraktion mit heißer verdünnter Sodalösung entzogen und daraus durch Salzsäure gefällt. Nach dem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol und Eisessig zeigte sie den Schmelzpunkt 227 bis 230° (unkorr.); schon bei 220° ist Sintern der farblosen mikroskopischen Nädelchen wahrnehmbar. In konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich mit intensiv rotvioletter Farbe.

0·1776 *g* Substanz gaben 0·5237 *g* CO_2 und 0·0743 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

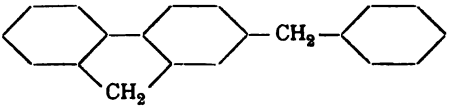
	Gefunden	Berechnet für $C_{21}H_{14}O_3$
C	80·42	80·28
H	4·65	4·46

In der zitierten vorläufigen Mitteilung war die Frage nach der Struktur der Fluorenoylbenzoesäure offen geblieben, insofern als die Substitution des Phtalsäurerestes in *p*-Stellung zur Diphenylbindung oder zur CH_2-Gruppe des Fluorens

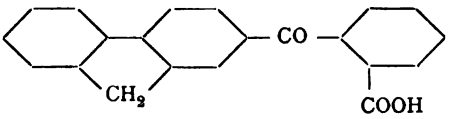
[1] Berl. Ber., XXXVI, 4035.

erfolgen konnte. Durch die Destillation der Säure mit Zinkstaub wurde aber ein Benzylfluoren erhalten, das identisch war mit dem von Goldschmiedt[1] und später von Fortner[2] auf anderem Weg im hiesigen Laboratorium dargestellten Benzylfluoren.

Da Fortner[3] inzwischen für sein Benzylfluoren die Struktur



nachgewiesen hat, so ergibt sich hieraus für unsere Säure mit Sicherheit die Strukturformel



Zur Charakterisierung der Säure wurde das Acetylderivat und das Oximanhydrid dargestellt.

Das Acetylprodukt erhält man durch mehrstündiges Erhitzen von 2 *g* Säure mit 6 *cm*³ Essigsäureanhydrid am Wasserbade, wobei eine klare Lösung resultiert, die mit Alkohol versetzt wurde und aus der sich beim Abdunsten des gebildeten Essigesters das Acetylderivat abscheidet. Beim Umkristallisieren aus Methylalkohol (eventuell unter Verwendung von Tierkohle) scheidet es sich in reinweißen, verfilzten Nädelchen oder warzigen Aggregaten ab. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit der gleichen Farbennuance wie die Säure. Beim Erhitzen sintert es bei zirka 120° und schmilzt dann unscharf bei 150 bis 160°, da es offenbar in das Anhydrid der Fluorenoylbenzoesäure übergeht und deshalb keinen scharfen Schmelzpunkt zeigt.

Das Oximanhydrid scheidet sich beim Erhitzen einer alkoholischen Lösung von 3 *g* Säure, die mit einer konzentrierten

---

[1] Monatshefte für Chemie, *2*, 443 (1881).

[2] Ebenda, *23*, 921 (1902).

[3] Ebenda, *25*, 443 (1904).

wässerigen Lösung von je 1 *g* salzsaurem Hydroxylamin und kristallisiertem Natriumacetat versetzt ist, schon nach kurzer Zeit ab, da es in Alkohol sehr schwer löslich ist. Es kann aus Eisessig oder Alkohol umkristallisiert werden und schmilzt dann unter Zersetzung bei 237 bis 238°. In verdünnter Kalilauge ist es unlöslich, von konzentrierter Schwefelsäure wird es mit zitronengelber Farbe aufgenommen. Am Lichte färbt sich das weiße Präparat gelb.

Beim Behandeln der Säure mit Ammoniak erhält man ein in der Kälte schwer lösliches Ammonsalz, aus dessen Lösung mit Silbernitrat das weiße, lichtbeständige Silbersalz gefällt wird, das bei 100° getrocknet werden kann.

0·3012 *g* des Silbersalzes gaben 0·0748 *g* Ag.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{18}OCOOAg$
Ag.....	24·83	25·65

Wie schon l. c. angegeben, erhält man durch Einwirkung von Thionylchlorid und Behandeln des gebildeten Säurechlorids mit Methylalkohol einen Ester, der von dem durch Veresterung der Säure mit Methylalkohol und konzentrierter Schwefelsäure oder des Silbersalzes mit Jodmethyl verschieden ist. Dieser schmilzt bei 126 bis 128° und löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit gelber Farbe, während jener einen Schmelzpunkt von 200 bis 202° besitzt und konzentrierte Schwefelsäure violettrot färbt wie die freie Säure. Auch ist er in Methylalkohol weit schwerer löslich als der erstere.

Dieser hochschmelzende Ester wurde auch auf folgendem Wege erhalten. Die Säure wurde in wasserfreiem Benzol gelöst, mit etwas mehr als der berechneten Menge Phosphorpentachlorid versetzt und einige Minuten am Wasserbade erhitzt, wobei das Phosphorchlorid sich auflöst. Nach dem Erkalten wurde Methylalkohol hinzugefügt und die klare Flüssigkeit mehrmals mit verdünnter Sodalösung und Wasser ausgeschüttelt. Dann wurde die Benzollösung durch ein trockenes Faltenfilter gegossen und das Benzol verjagt. Es hinterblieb der bei 200 bis 202° schmelzende Ester.

Beim Behandeln der Säure mit Phosphortrichlorid und Methylalkohol entstand keine nachweisbare Menge eines der beiden Ester, sondern ein andres Produkt, welches nicht näher untersucht wurde.

0·4373 g des bei 126 bis 128° schmelzenden Esters gaben bei der Methoxylbestimmung 0·2924 *g* AgJ.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{18}OCOOCH_3$
OCH_3	8·82	9·45

0·4157 *g* des bei 200 bis 202° schmelzenden Esters gaben bei der Methoxylbestimmung 0·2918 *g* AgJ.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{18}OCOOCH_3$
OCH_3	9·26	9·45

Fluorenonoylbenzoesäure.

5 *g* Fluorenoylbenzoesäure wurden in überschüssiger verdünnter Kalilauge gelöst und in die zum Sieden erhitzte Flüssigkeit eine mäßig konzentrierte Lösung von 3 *g* Kaliumpermanganat langsam hinzugefügt. Nach dem Absaugen des ausgeschiedenen Braunsteins wurde aus dem gelb gefärbten Filtrate mit Salzsäure das Oxydationsprodukt gefällt und aus Eisessig umkristallisiert. Die lebhaft gelb gefärbte Säure schmilzt bei 248 bis 250° (unkorr.) und löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit himbeerroter Farbe.

Um das Silbersalz zu erhalten, wurde das Ammonsalz durch Abdampfen einer Lösung der Säure in überschüssigem Ammoniak dargestellt. Aus der wässerigen Lösung desselben wurde mit etwas mehr als der theoretischen Menge Silbernitrat das lichtbeständige Silbersalz gefällt, welches nach dem Waschen mit Wasser und Alkohol bei 100° getrocknet wurde.

0·4524 *g* Substanz gaben 0·1112 *g* Silber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{11}O_2COOAg$
Ag	24·58	24·83

Esterifikation des Silbersalzes mit Jodmethyl. Das Silbersalz wurde mit frisch destilliertem Jodmethyl übergossen und einige Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Sodann wurde von dem ausgeschiedenen Jodsilber abfiltriert. Nach dem Abdunsten des Jodmethyls hinterbleibt ein gelber Rückstand, der aus Eisessig umkristallisiert werden konnte. Schmelzpunkt: 160 bis 162°. In konzentrierter Schwefelsäure löst er sich mit zitronengelber Farbe.

0·3474 *g* Substanz ergaben 0·2397 *g* AgJ.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{11}O_2COOH_3$
OCH_3	9·10	9·06

Derselbe Ester wird auch erhalten, wenn man die Säure, welche in Methylalkohol schwer löslich ist, mit Methylalkohol übergießt, konzentrierte Schwefelsäure (zirka 1 cm^3 pro 1 *g*) hinzufügt und 2 bis 3 Stunden am Rückflußkühler erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die Lösung auf Kristallsoda gegossen, mit Wasser verdünnt und mehrmals mit Chloroform ausgeschüttelt. Die Chloroformauszüge wurden durch ein trockenes Faltenfilter gegossen, das Chloroform abdestilliert und der ölige Rückstand durch Übergießen mit Methylalkohol zur Kristallisation gebracht.

Darstellung eines Esters aus dem Säurechlorid. Die Säure wurde unter mäßigem Erwärmen in Thionylchlorid gelöst, das überschüssige Thionylchlorid im Vakuum entfernt und der gelb gefärbte Rückstand mit Methylalkohol behandelt, wobei ein in dem zugesetzten Methylalkohol schwer lösliches Produkt entstand, das nach dem Umkristallisieren aus Eisessig den Schmelzpunkt 184 bis 186° zeigte und sich im Gegensatz

zu dem früher beschriebenen Ester in konzentrierter Schwefelsäure mit roter Farbe (wie die freie Säure) löst.

Die Methoxylbestimmung liefert folgenden Wert:

0·2573 *g* Substanz ergaben 0·1713 *g* AgJ.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{11}O_2COOCH_3$
OCH_3	8·78	9·06

Derselbe Ester wurde auch bei der Behandlung des mit Phosphortri- oder -pentachlorid dargestellten Säurechlorides mit Methylalkohol erhalten.

Auch von der Fluorenonoylbenzoesäure wurde ein Acetylderivat durch Erhitzen der Säure mit der fünffachen Menge Essigsäureanhydrid und Fällen des gebildeten Produktes mit Alkohol dargestellt. Es schmilzt nach dem Umkristallisieren aus Eisessig bei 178 bis 180° und löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit roter Farbe.

Naphtoylbenzoesäure.[1]

Die Säure wurde nach der Angabe von Gabriel und Colman[2] dargestellt und nur durch Umkristallisieren aus Benzol unter Anwendung von Tierkohle gereinigt, zeigte dann aber noch nicht genau den angegebenen Schmelzpunkt. Trotzdem wurde daraus durch dreistündiges Erhitzen mit Methylalkohol und konzentrierter Schwefelsäure (1 cm^3 für je 1 *g* Säure) ein Ester dargestellt, der, wie früher bei dem

---

[1] Nachdem wir die Entstehung isomerer Ester bei der Fluorenoylbenzoesäure festgestellt hatten, drängte sich uns mit Rücksicht auf den Umstand, daß die Benzoylbenzoesäure bis dahin immer ein negatives oder zweifelhaftes Resultat ergeben hatte, die Ansicht auf, es könnte vielleicht die Größe des in die Benzoesäure substituierend eintretenden Säureradikals für die Möglichkeit der Bildung der isomeren Ester von Belang sein. Aus diesem Grunde haben wir auch die Naphtoylbenzoesäure in den Kreis der Untersuchungen einbezogen und Diphenylenoxyd-keto-*o*-Benzoesäure sowie Carbazol-keto-*o*-Benzoesäure zu gleichem Zwecke dargestellt. Die Beschreibung dieser neuen Substanzen und ihrer Derivate soll gelegentlich folgen.

[2] Berl. Ber., *33*, 448.

0·4524 *g* Substanz gaben 0·1112 *g* Silber.

In 100 Teilen:

	Gefunden
Ag	24·58

Esterifikation des [illegible] nit
[illegible] tem
Das Silbersalz wurde mit [illegible] das
gossen und einige Stu[illegible] inem
gelassen. Sodann wur[illegible] Ester
abfiltriert. Nach dem [illegible] lkohol
gelber Rückstand, [illegible] großen
konnte. Schmelzp[illegible] . 117 bis
säure löst er sic[illegible] mit intensiv
[illegible] 0·1832 *g* AgJ. übergeht, während
[illegible] konzentrierte Schwefel-
[illegible] ethoxylbestimmung ergab

0·3474 *g* Sub

In 10[illegible]	Gefunden	Berechnet für $C_{17}H_{11}OCOOCH_3$
OCH_3	10·45	10·69

Herr Prof. Pelikan, der die Liebenswürdigkeit hatte, die Kristalle durch Herrn Franz Bier messen zu lassen, teilt darüber folgendes mit:

»Die Kristallform ist monoklin. Nimmt man die Flächen *m*, *a*, *c* und *d* als (110), (100), (001) und ($\bar{1}$01) (siehe beistehende Figur), so ergibt sich das Achsenverhältnis

$$a : b : c = 1·3561 : 1 : 1·0897,$$
$$\beta = 74°$$

und die nicht an allen Kristallen auftretende Fläche *l* erhält das Zeichen (121).

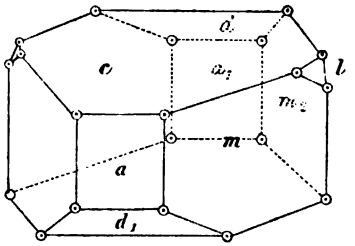


Fig. 1.

Die lichtgelb gefärbten Kristalle besitzen eine ziemlich vollkommene Spaltbarkeit nach (110). Die Ebene der optischen Achsen liegt senkrecht zur Symmetrieebene. Auf (100) tritt die erste positive Bisektrix nahezu normal aus. Der Achsenwinkel ist klein.

Winkeltabelle.

	Gemessen	Gerechnet
	31′	
	′	74° 59′
	″	61° 13′ 30″
	30° 23′	80° 20′ 40″
	24° 15′	24° 21′
	66° 50′	66° 42′
1)	61° 20′	61° 19′ 10″
—(100)	64° 52′	64° 54′ 40″

Die der Berechnung des Achsenverhältnisses zu Grunde liegenden Winkel sind mit * bezeichnet.«

Der beschriebene Ester wurde sodann mit alkoholischer Kalilauge in der Siedehitze verseift und daraus nach starkem Verdünnen mit Wasser durch Salzsäure die Naphtoylbenzoesäure in ganz reinem Zustande vom angegebenen Schmelzpunkt erhalten. Es empfiehlt sich somit dieser Weg zur Reindarstellung der Säure und die folgenden Versuche wurden auch mit derart gereinigter Säure ausgeführt.

Veresterung mit Alkohol und Salzsäure. In die methylalkoholische Lösung der Säure wurde Chlorwasserstoff ohne Kühlung bis zur Sättigung eingeleitet und die Lösung sodann bei Zimmertemperatur einige Stunden stehen gelassen. Die mit Sodalösung schwach alkalisch gemachte Flüssigkeit wurde mit Chloroform erschöpft, aus dem sich beim Abdunsten der früher beschriebene Ester abscheidet, wie durch den Mischungsschmelzpunkt und die Farbenreaktion mit Schwefelsäure nachgewiesen wurde.

Esterifikation des Silbersalzes mit Jodmethyl. Das aus dem Ammonsalz durch Fällen mit Silbernitrat bereitete Silbersalz wurde mit Jodmethyl übergossen, wobei es sich auflöst. Aber schon bei Zimmertemperatur beginnt nach kurzer

Zeit die Abscheidung von Jodsilber, das nach etwa 3 Stunden abfiltriert wurde. Aus dem Filtrat erhält man gleichfalls den Ester vom Schmelzpunkt 117 bis 120°.

Unerwarteterweise entstand derselbe Ester auch durch Behandeln des mit Thionylchlorid dargestellten Säurechlorids mit Methylalkohol.

Hingegen gelang es, den isomeren Ester aus dem mit Phosphortri- oder -pentachlorid bereiteten Säurechlorid zu erhalten.

Die Säure wurde unter Erwärmen in Phosphortrichlorid gelöst, wobei sich schon während des Erhitzens ein kristallinisches Produkt abscheidet. Nach dem Entfernen des überschüssigen Trichlorids im Vakuum wurde der Rückstand mit Methylalkohol behandelt, mit Wasser verdünnt, mit Sodalösung schwach alkalisch gemacht und die Flüssigkeit sodann mit Chloroform ausgeschüttelt. Die Chloroformauszüge wurden durch ein trockenes Faltenfilter gegossen und das Chloroform abdestilliert. Es hinterblieb ein zähes, gelbliches Öl, das beim Übergießen mit Methylalkohol und Reiben mit einem Glasstäbchen sofort erstarrte. Aus Methylalkohol umkristallisiert, erhält man den Ester in schönen Kristallen vom Schmelzpunkt 134 bis 137°. In konzentrierter Schwefelsäure löst er sich mit violetter Farbe wie die Säure.

Die Methoxylbestimmung ergab aus:

0·2496 *g* Substanz 0·1996 *g* AgJ.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{17}H_{11}OCOOCH_3$
OCH_3	10·55	10·69

Herr Prof. Dr. Pelikan teilte über die Kristalle folgendes mit:

»Die Kristalle sind monoklin und sehr flächenarm. Meistens ist nur ein aufrechtes Prisma ($m = 110$) vorhanden, das durch die Fläche *c*, die als (001) genommen wurde, abgestutzt wird. Außerdem erscheinen an dem einen Ende der Kristalle zuweilen Pyramidenflächen in verschiedenen Lagen. Nimmt man eine

davon als $\bar{1}1\bar{1}$ (*p* in beistehender Figur), so erhalten die beiden anderen die Zeichen $\bar{1}1\bar{2}$ und $\bar{2}2\bar{3}$. Das Achsenverhältnis ist dann $a:b:c = 0{\cdot}6138:1:1{\cdot}5430$ und $\beta = 67°\ 16'$. Spaltblättchen nach (001) ergeben einen Achsenaustritt. Achsenebene ist die Symmetrieebene.

Die gemessenen Winkel (Mittelwerte) sind folgende:

$$\begin{aligned} m : m_4 &= 59°\ 3' \\ m : m_2 &= 120°\ 57' \\ m : c &= 70°\ 21' \\ m_2 : p &= 33°\ 10' \\ m_3 : p &= 60° \quad « \end{aligned}$$

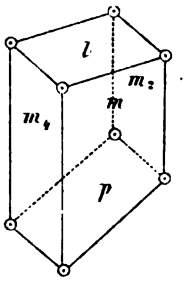


Fig. 2.

Derselbe Ester entsteht auch, wenn man das Chlorid wie bei der Fluorenoylbenzoesäure mit Phosphorpentachlorid in Benzollösung bereitet und mit Methylalkohol behandelt.

Fluorenonmethylsäure (1).

Äthylester. Der eine von uns hat vor einiger Zeit[1] einen Äthylester dieser Säure aus dem mittels Thionylchlorid bereiteten Säurechlorid dargestellt. Derselbe Ester wurde nun auch noch erhalten bei der Esterifikation des mit Phosphortrichlorid gewonnenen Chlorids, aus dem Silbersalz mit Jodäthyl und bei der Veresterung mit wenig konzentrierter Schwefelsäure.

Der Schmelzpunkt der auf den verschiedenen Wegen gewonnenen Ester war stets derselbe, 84 bis 86°.[2]

Je zwei nach verschiedenen Methoden bereitete Präparate ergaben gemischt dieselbe Schmelztemperatur.

Methylester. Dieser Ester wurde nach denselben verschiedenen Verfahren dargestellt, die zur Bereitung des Äthylesters gedient hatten; er stellt schöne, gelbe, glänzende

[1] Monatshefte für Chemie, *23*, 886 (1902).

[2] In der zitierten Abhandlung ist ein Druckfehler stehen geblieben; der Schmelzpunkt ist dort irrtümlich um 10° tiefer angegeben, was auch durch Kontrolle des alten Präparates festgestellt worden ist.

Nadeln dar, die bei 86 bis 89° schmelzen, und dieselbe Verflüssigungstemperatur zeigen auch Gemische von je zwei auf verschiedenem Wege erhaltenen Präparaten.

0·4385 *g* Substanz gaben 0·4376 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{18}H_7OCOOCH_3$
OCH_3	13·16	13·03

Beide Ester geben, mit konzentrierter Schwefelsäure übergossen, schon in der Kälte sofort dieselbe schön bordeauxrote Lösung, die auch die freie Säure liefert, und aus beiden Präparaten wurde durch Verseifung die ursprüngliche Säure vom Schmelzpunkt 193° wiedergewonnen.

In der Einleitung wurden die Gründe hervorgehoben, welche die Ketonsäurestruktur für die Fluorenonmethylsäure (1) sehr wahrscheinlich machen; sie haben Geltung auch für die Ester.

Zusammenfassung.

Alle Ester, welche die gleiche Farbenreaktion geben wie die zugehörige freie Säure, besitzen den höheren Schmelzpunkt und wurden aus dem Chlorid erhalten, während die niedriger schmelzenden aus dem Silbersalz mit Jodmethyl oder durch Einwirkung von Alkohol und Schwefelsäure entstehen. Eine Ausnahme bildet nur die Naphtoylbenzoesäure insofern, daß auch das mit Thionylchlorid bereitete Säurechlorid den Ester mit niedrigem Schmelzpunkt liefert.

Über isomere Ester aromatischer Ketonsäuren

von

Dr. **Hans Meyer.**

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Juli 1904.)

Bredt[1] hat zuerst, gelegentlich seiner Untersuchungen über Lävulinsäure, die Hypothese aufgestellt, daß allen bisher als γ-Ketonsäuren aufgefaßten Substanzen die Oxylaktonformel zuzuteilen sei.

Bald darauf fand Graebe im Vereine mit Kohn und Huguenin,[2] daß das sogenannte Resorcinphtaleïn (Dioxybenzoylbenzoesäure) und die Diäthylamidometoxybenzoylbenzoesäure sich auffallenderweise nicht unter dem Einfluß von wasserentziehenden Mitteln (konzentrierter Schwefelsäure) in Anthrachinone umwandeln lassen.

Er schloß daraus,[3] daß diese beiden Säuren Oxylaktone seien, während er für die übrigen Benzoylbenzoesäuren die γ-Ketonformel beibehielt.

Dieser Annahme wurde indessen von G. Heller[4] die Begründung entzogen, welcher nachwies, daß die beiden von Graebe untersuchten Säuren (und ebenso die *p*-Oxybenzoylbenzoesäure) beim Erhitzen mit Schwefelsäure sulfuriert werden und dann einer Kondensation nicht mehr zugänglich sind.

Verhindert man die Sulfurierung durch Substitution mittels einer die Ringbildung nicht beeinflussenden Gruppe (Brom), so läßt sich wieder Anthrachinonbildung erzielen.

---

[1] Annalen, *236*, 225.

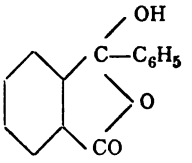
[2] Archives des sciences phys. et nat. de Genève, 1893, II, 92.

[3] Siehe auch Berl. Ber., *28*, 29 (1895).

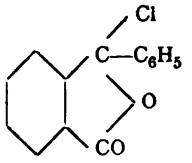
[4] Berl. Ber., *28*, 312 (1885).

Inzwischen hatten Haller und Guyot[1] gefunden, daß das Benzoylbenzoesäurechlorid (welches sie mittels PCl_5 erhalten hatten) unter Zuhilfenahme von Aluminiumchlorid mit Benzol zu Phtalophenon kondensierbar sei. Andrerseits gelang es ihnen, als Zwischenprodukt der Kondensation von Phtalylchlorid und Benzol geringe Mengen Benzoylbenzoesäure zu isolieren.

Sie schließen daraus, daß der Benzoylbenzoesäure respektive ihrem Chlorid die Formeln

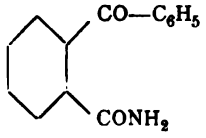


und



zukommen müssen.

Zwei Jahre nach der ersten Publikation der französischen Forscher konnten nun aber Graebe und Ullmann[2] zeigen, daß man durch Einwirkung von Ammoniak auf Benzoylbenzoesäure ein Amid erhält, welches durch den Hofmann'schen Abbau in *o*-Amidobenzophenon verwandelt werden kann, somit jedenfalls die Formel



besitzt.

Auch wird das mittels Chlorphosphor dargesteilte Chlorid der Benzoylbenzoesäure durch Erhitzen leicht in Anthrachinon verwandelt. Da übrigens beim Abbau des Säureamids nur etwa die Hälfte desselben in Amin und die andere Hälfte in *o*-Benzoylbenzoesäure zurückverwandelt wird, so »wäre es nicht unmöglich, daß bei all diesen Derivaten der *o*-Benzoylbenzoesäure Gemenge der beiden tautomeren Verbindungen vorliegen«.

---

[5] Compt. rend., *119*, 140 (1894); Bull., (3) *25*, 52 (1901).

[6] Annalen, *291*, 9.

Haller und Guyot drücken sich noch viel bestimmter über diese Tautomerie aus: »Le tautomérisme du chlorure de l'acide benzoylbenzoïque se trouve donc nettement établi puisque, d'une part, traité par le benzène, il donne de la diphenylphtalide, et que d'autre part, traité par l'ammoniaque il donne un amide transformable en *o*-amidobenzophenone par l'hypobromite de soude.«

Um diese Tautomerie zu erweisen, stellten Haller und Guyot auf fünf verschiedene Arten den Methylester der Säure dar,[1] konnten aber stets nur einen und denselben Ester erhalten.

Immerhin drängten sie ihre Resultate — speziell die Bildungsweise des Esters aus dem Silbersalz und Jodmethyl — dazu, ihre ursprüngliche Ansicht zu verlassen und dem Ester die Ketonsäureformel zu vindizieren.

Graebe[2] vertritt in seiner letzten, diesen Gegenstand behandelnden Arbeit dieselbe Ansicht. Beim Esterifizieren der 3,6-Dichlor- und Tetrachlorbenzoylbenzoesäure erhielt er mit Salzsäure oder Schwefelsäure in der Kälte (und ebenso aus dem Silbersalz mit Jodalkyl) fast quantitativ einheitliche Methyl- und Äthylester.

Diese Ausnahmen von der V. Meyer'schen Regel wurden durch die Gleichungen:

$$C_6Cl_4\begin{cases}C(OH).C_6H_5\\ \quad >O\\ CO\end{cases} + C_2H_5OH = C_6Cl_4\begin{cases}C(OH)_2.C_6H_5\\ COOC_2H_5\end{cases}$$

$$= C_6Cl_4\begin{cases}CO.C_6H_5\\ COOC_2H_5\end{cases} + H_2O$$

interpretiert.

Die Ester der Benzyolbenzoesäuren sind danach Ketonsäurederivate, während das gemischte Anhydrid der Benzoylbenzoesäure und Essigsäure wegen der von Pechmann beobachteten quantitativen Überführbarkeit in Diphenylphtalid als Derivat der tautomeren Formel angesprochen wird.

---

[1] Compt. rend., *130*, 1213 (1900); Bull. (3), *25*, 54 (1901).

[2] Berl. Ber., *33*, 2026 (1900).

Die Frage nach der Konstitution der aromatischen γ-Ketonsäuren ist in ein neues Stadium getreten, seit es mir sowie Goldschmiedt und Lipschitz gelungen ist, isomere Ester derselben darzustellen.

Es ist mit dem Nachweis, daß diese Derivate außerordentlich stabil sind, vor allem die Meinung von Haller und Guyot widerlegt worden, daß Alkylderivate der Oxylaktonform entweder überhaupt nicht existenzfähig oder doch sehr labil sein müßten.

Dagegen konnte bisher nicht entschieden werden, welche Konstitution die einzelnen Reihen von Estern besitzen, noch hatte sich ein Anhaltspunkt dafür ergeben, welche Formel den freien Säuren respektive ihren Lösungen zuzuteilen sei.

Die vorliegende Untersuchung dürfte geeignet sein, einiges zur Klärung dieser Fragen beizutragen. Insbesondere lassen sich die folgenden Thesen aufstellen:

1. Aus der Überführbarkeit des (mittels Phosphorpentachlorid dargestellten) Benzoylbenzoesäurechlorids in Phtalophenon läßt sich nicht auf die Oxylaktonformel der ersteren schließen.

2. Ebensowenig ist die Überführbarkeit dieses Chlorids mittels Ammoniak in das normale Säureamid ein Argument dafür, daß ersterem die Ketonsäureformel zukomme.

3. Man ist aber auch nicht berechtigt, zur Erklärung dieser anscheinend einander widersprechenden Beobachtungen eine Umlagerung des Säurechlorids je nach den Versuchsbedingungen anzunehmen.

4. Auch die Überführbarkeit des Säurechlorids in Anthrachinon ist nicht für die Konstitutionsbestimmung dieses Derivates verwertbar.

5. Die freien *o*-Ketonsäuren bilden weder in fester Form noch in Lösung tautomere Gemische, sondern besitzen eine einheitliche Formel, und zwar wahrscheinlich die Laktonformel.

6. Die niedriger schmelzenden Ester, welche keine oder nur geringe Schwefelsäurereaktion zeigen und aus den Silbersalzen erhältlich sind, besitzen dieselbe Konstitution wie die freien Säuren, also wahrscheinlich auch die ϕ-Form.

Experimenteller Teil.

Am Schlusse meiner letzten Mitteilung habe ich die Hoffnung ausgesprochen, die beiden isomeren Chloride der Benzoylbenzoesäure in reiner Form vergleichen zu können.

Es hat sich denn auch die Reindarstellung des Chlorids mittels Thionylchlorid ganz leicht ausführen lassen, wenn absolut reine, kristallwasserfreie Säure und ganz reines, farbloses Thionylchlorid verwendet wurde.

Die Reaktion wurde bei Zimmertemperatur vorgenommen und das überschüssige Thionylchlorid durch einen auf 50° erwärmten, getrockneten Luftstrom im Vakuum entfernt.

So wurde das Chlorid als vollkommen farbloser Sirup erhalten, der weder durch andauerndes Abkühlen im Chlorcalciumkältegemisch, noch durch Impfen mit einem nach Haller und Guyot dargestellten Präparate des zweiten, bei 68 bis 71° schmelzenden, isomeren Chlorids zum Erstarren gebracht werden konnte.

Die Analyse, welche infolge der großen Empfindlichkeit des Chlorids gegen Luftfeuchtigkeit nicht absolut genau sein kann, ergab für den Chlorgehalt (in Präparaten von verschiedener Darstellung):

14·0 und 13·6%.

Berechnet für $C_{14}H_9O_2Cl$: 14·5% Chlor.

Es wurde auch die Menge Methylester bestimmt, welche aus einem gewogenen Quantum Säurechlorid gebildet wird.

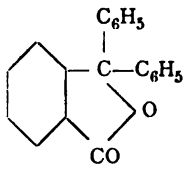
1·24 *g* Chlorid lieferte 1·18 *g* Methylester.
Berechnet .....1·26 *g*.

Mit diesem reinen Benzoylbenzoesäurechlorid wurden die nachfolgend beschriebenen Versuche ausgeführt.

Kondensation des flüssigen Benzoylbenzoesäurechlorids mit Benzol.

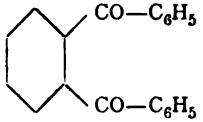
Nach den bereits angeführten Versuchen von Haller und Guyot läßt sich das feste (mittels Phosphorpentachlorid

bereitete) Benzoylbenzoesäurechlorid unter dem Einfluß von Aluminiumchlorid mit Benzol zu Phtalophenon



kondensieren. Die Ausbeute betrug 75%.

Es war somit die Möglichkeit vorhanden, daß aus dem isomeren flüssigen Chlorid bei gleicher Behandlung *o*-Dibenzoylbenzol



entstehen werde.

20 *g* Chlorid wurden mit 200 cm^3 trockenen, thiophenfreien Benzols versetzt und in die auf 50° erwärmte Lösung so rasch, als es die sofort eintretende lebhafte Reaktion gestattete, 20 *g* Aluminiumchlorid eingetragen. Die violettrot gefärbte Lösung wurde noch etwa eine halbe Stunde lang bis zum nahezu vollständigen Aufhören der Salzsäureentwicklung am Rückflußkühler auf dem Wasserbad erwärmt. Nach dem Erkalten und zweistündigem Stehen wurde in Wasser gegossen und konzentrierte Salzsäure zugesetzt.

Die nunmehr schwach gelb gefärbte Benzolschicht wurde von der farblosen wässerigen Aluminiumchloridlösung abgehoben, mit Sodalösung geschüttelt — wobei nichts Organisches extrahiert wurde — und getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Benzols verblieb ein schwach gelb gefärbter, geruchloser Sirup, der beim Anrühren mit etwas Äther und Methylalkohol rasch kristallisierte.

Die vollkommen erstarrte Masse wurde in heißem Methylalkohol gelöst und durch vorsichtigen Wasserzusatz farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 114/5° gefällt. Ausbeute 23·2 *g*, berechnet 23·4 *g* an reiner Substanz, welche sich nach allen Eigenschaften als Phtalophenon erwies.

Das vorliegende Verfahren ist somit jedenfalls das beste und vorteilhafteste zur Darstellung des Diphenylphtalids.

Da also auch aus dem flüssigen Benzoylbenzoesäurechlorid ausschließlich Phtalophenon entsteht, läßt sich der Schluß von Haller und Guyot, daß dem festen Chlorid die Phtalidformel zuerteilt werden müsse, nicht mehr aufrecht erhalten.

Einwirkung von Ammoniak auf das flüssige Säurechlorid.

Trägt man das flüssige *o*-Benzoylbenzoesäurechlorid in auf 0° gehaltenes, konzentriertes wässeriges Ammoniak ein, so erhält man sofort eine Ausscheidung von Benzoylbenzoesäureamid, dem indes reichliche Mengen an Ammonsalz beigemengt sind. Mit dem festen Chlorid verläuft der Versuch in gleicher Weise, nur wurde hiebei noch ein Nebenprodukt (Nitril?) isoliert, dessen Untersuchung noch aussteht.

Wesentlich glatter erfolgt die Bildung des Säureamids, wenn man von den Estern ausgeht, und zwar liefern beide Isomere mit nahezu quantitativer Ausbeute das Amid, wenn man sie längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur mit konzentriertem wässerigen Ammoniak in Berührung läßt.

Aus diesen Versuchen folgt, daß auch die Bildung des Säureamids nicht als Mittel zur Konstitutionsbestimmung herangezogen werden kann.

Einwirkung höherer Temperatur auf das flüssige Benzoylbenzoesäurechlorid.

Beim Erhitzen bis auf ungefähr 130° bleibt das Säurechlorid unverändert, was daraus zu entnehmen ist, daß es alsdann noch klar löslich ist und mit Alkohol den hochschmelzenden Ester gibt.

Wird die Temperatur gesteigert, so beginnt lebhafte Salzsäureentwicklung und bei 330 bis 350° (unkorr.) destilliert ein gelb gefärbtes Öl, das rasch vollkommen erstarrt und durch Schmelzpunkt des umkristallisierten Produktes, Sublimierbarkeit und Anthranolreaktion als reines Anthrachinon erkannt wurde.

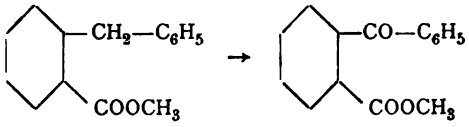
Ein Parallelversuch mit festem Säurechlorid zeigte, daß beide Isomere sich im wesentlichen in gleicher Weise beim Erhitzen verhalten.

Sonach liefert uns auch die Überführbarkeit der Säurechloride in Anthrachinon keinen Anhaltspunkt für die Ermittelung ihrer Formeln.

Weitere Versuche, die Konstitution der isomeren Benzoylbenzoesäureester aufzuklären.

1. Versuch der Synthese eines der isomeren Ester.

Wenn es gelänge, von der Benzylbenzoesäure — deren Formel eindeutig ist — ausgehend, durch Oxydation des Esters nach dem Schema:



zu einem Ketonsäureester zu gelangen, so müßte derselbe mit einem der beiden Benzoylbenzoesäureester identisch sein und dadurch wäre die Konstitution der letzteren aufgeklärt.

Zur Darstellung der Benzylbenzoesäure wurde in Anlehnung an die Vorschrift von Ullmann[1] folgendermaßen verfahren:

20 *g* *o*-Benzoylbenzoesäure wurden mit 40 *g* granuliertem Zink und 250 *g* 75prozentiger Essigsäure 4 Stunden lang gekocht, vom unangegriffenen Zink abgegossen und die heiße Lösung vorsichtig mit Wasser versetzt, bis die entstandene Benzhydrylbenzoesäure auszukristallisieren begann. Nach dem Erkalten wurde filtriert und aus dem Filtrate der Rest des Laktons, auch nahezu rein, gefällt. Das mit Sodalösung gewaschene Produkt wurde in Partien von 10 *g* mit 30 *cm*³ Jodwasserstoffsäure vom spezifischen Gewicht 1·6 und 1 *g* rotem Phosphor im Kohlensäurestrom 3 Stunden lang gekocht. Nach dem Erkalten wurde mit Wasser verdünnt und

[1] Annalen, *291*, 23 (1896).

filtriert. Der Filterrückstand wurde mit Sodalösung ausgekocht, filtriert und die entstandene bereits nahezu reine Benzylbenzoesäure durch verdünnte Schwefelsäure gefällt. Die Ausbeute ist fast quantitativ.

Durch Umkristallisieren aus schwach verdünntem Methylalkohol wird die Säure ganz rein in Form langer Nadeln erhalten, die beim Reiben stark elektrisch werden.

Die Säure wurde mit Ammoniak neutralisiert und in das Silbersalz verwandelt, das aus sehr viel kochendem Wasser in Form schöner verästelter Nadeln kristallisiert.

Durch Erwärmen mit Jodmethyl wurde daraus der Methylester als farblose, schwach, aber angenehm riechende Flüssigkeit erhalten; derselbe Körper entstand auch aus dem mittels Thionylchlorid dargestellten Säurechlorid und Methylalkohol.

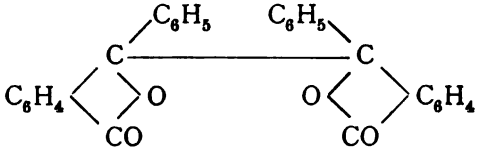
0·421 *g* lieferten 0·437 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
CH_3O.....	13·7	13·7

10 *g* des Esters wurden mit der berechneten Menge chromsauren Natrons und 200 *g* Essigsäure erst eine Stunde lang ganz schwach und dann noch bis zur Vollendung der Reduktion der Chromsäure auf dem Wasserbad am Rückflußkühler erhitzt.

Als Oxydationsprodukt wurde neben 3 *g* mit Wasserdampf flüchtigem, unverändertem Ester ausschließlich das von Ullmann[1] beschriebene, bei der direkten Reduktion von Benzoylbenzoesäure mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor entstehende Dilakton



erhalten. Kleine Kriställchen (aus Xylol) vom Schmelzpunkt 265° in der geschlossenen Kapillare.

---

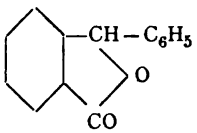
[1] Annalen, *291*, 19 (1896).

2. Reduktion des Benzoylbenzoesäureesters.

Der nachfolgende Versuch wurde mit beiden isomeren Estern mit gleichem Resultat vorgenommen.

5 *g* Ester wurden mit 10 *g* Zink und 100 *g* 90prozentiger Essigsäure gekocht.

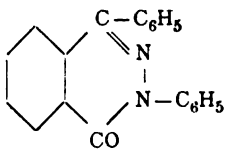
Nach einer Stunde waren die Ester noch nahezu unverändert. Nach weiteren 8 Stunden waren sie unter Verseifung zu fast reinem Benzhydrylbenzoesäurelakton



reduziert worden und daneben bloß noch geringe Mengen eines hochschmelzenden methoxylfreien Körpers entstanden.

3. Einwirkung von Phenylhydrazin auf die isomeren Ester.

Während, wie ich gezeigt habe, eine alkoholische Phenylhydrazinlösung bei zweistündigem Kochen auf dem Wasserbade die Ester nicht alteriert, werden dieselben von der unverdünnten Base bei höherer Temperatur vollständig unter Bildung von Benzoylbenzoesäurephenylhydrazon



verseift.

Mit dem höher schmelzenden Ester gelingt die Operation schon beim Erhitzen der beiden Substanzen auf 100°; der andere Ester, welcher schwerer reagiert, wird indes beim Siedepunkt des Phenylhydrazins ebenfalls vollständig umgewandelt.

Das so erhaltene Hydrazon — hübsche gelbe Nädelchen aus siedendem Methylalkohol — erwies sich in allen Stücken identisch mit einem nach Roser[1] aus Benzoylbenzoesäure dargestellten Präparat. Nur ist der Schmelzpunkt wesentlich niedriger, als ihn Roser angibt, 162 bis 163° statt 180 bis 182°. Die Angabe in Roser's Arbeit beruht jedenfalls auf einem Druckfehler.

Isomere Ester aus substituierten Benzoylbenzoesäuren.

Um nachzuweisen, daß die Existenzfähigkeit beider Esterformen nicht auf die Benzoylbenzoesäure beschränkt ist, wurden noch die *p*-Oxybenzoylbenzoesäure, die *p*-Toluylbenzoesäure und die Tetrachlorbenzoylbenzoesäure untersucht.

Alle drei Säuren lieferten je zwei stabile Methylester.

Ester der *p*-Toluyl-*o*-benzoesäure.

Ein Methylester der *p*-Toluyl-*o*-benzoesäure ist bereits von Friedel und Crafts und später von Limpricht dargestellt worden. Erstere geben den Schmelzpunkt 54°, letzterer 66° an. Mein sorgfältig gereinigtes Präparat (aus der Säure mit Alkohol und Schwefelsäure sowie aus dem Kalisalz mittels Dimethylsulfat erhalten) schmolz bei 61°.

Es ist übrigens dieser Schmelzpunkt — und dies ist eine fast allgemeine Eigenschaft der Schmelzpunkte der Ester von Aldehyd- und Ketonsäuren der aromatischen Reihe — nicht ganz scharf. Bereits mehrere Grade unter dem Schmelzpunkt beginnt die Substanz zu erweichen und durchscheinend zu werden.

Durch konzentrierte Schwefelsäure wird der Ester nur minimal gelb gefärbt.

Der isomere Methylester wurde aus dem mittels Thionylchlorid dargestellten flüssigen Chlorid erhalten.

Er schmilzt bei 71 bis 72° und ist dem anderen Ester sehr ähnlich, nur in den Lösungsmitteln etwas schwerer löslich. Er kristallisiert sehr hübsch aus 90prozentigem Methylalkohol. Konzentrierte Schwefelsäure bewirkt intensive Gelbfärbung.

---

[1] Berl. Ber. *18*, 805 (1885).

0·325 *g* gaben 0·295 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
CH_3O	12·2	12·0

Eine Mischung aus ungefähr gleichen Mengen der beiden Ester schmilzt bei 48 bis 49°.

Ester der *p*-Oxybenzoylbenzoesäure.

Die beiden isomeren Methylester besitzen bemerkenswerterweise nahezu den gleichen Schmelzpunkt; wie in vielen Fällen, liefert indes auch hier die Bestimmung des Mischungsschmelzpunktes den Beweis für die Verschiedenheit der zwei Substanzen.

Der Fall, daß zwei isomere Ester nahezu den gleichen Schmelzpunkt besitzen, ist übrigens nicht alleinstehend, da nach Wegscheider[1] auch die Schmelzpunkte der Methylnoropiansäureäthylester nur um 1 bis 2° differieren.

Der eine Ester wurde aus der Säure durch Kochen mit Methylalkohol und Schwefelsäure erhalten. Er fällt, falls nicht ganz reine Säure zu seiner Darstellung genommen wurde, zuerst harzig und schwach rötlich oder gelblich gefärbt aus, kann aber leicht durch Umkristallisieren aus Methylalkohol gereinigt werden. Schmelzpunkt 134°.

0·332 *g* gaben 0·313 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
CH_3O	12·84	12·45

Der isomere Ester, mittels Thionylchlorid erhalten, kristallisiert nur dann leicht — dann aber in sehr schönen Kristallen (aus Methylalkohol oder Essigsäure) — wenn die benutzte Oxybenzoylbenzoesäure vollkommen rein und farblos war. Er schmilzt bei 134 bis 135°.

[1] Monatshefte für Chemie, *24*, 792 (1903).

0·301 *g* gaben 0·285 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
CH_3O	12·84	12·5

Ein Gemisch ungefähr gleicher Mengen beider Ester schmilzt bei 112 bis 114°.

Die Ester unterscheiden sich auch durch die Verschiedenheit der Färbung, mit der sie sich in konzentrierter Schwefelsäure lösen. Der erst beschriebene Ester färbt die Flüssigkeit schwach zitronengelb, der andere intensiv orangegelb.

Isomere Ester der Tetrachlorbenzoylbenzoesäure.

Darstellung der Säure.

Einfacher als nach Kircher[1] läßt sich diese Substanz folgendermaßen bereiten:

Käufliche Tetrachlorphtalsäure wird durch Destillation in das Anhydrid verwandelt. Letzteres feingerieben in Benzol aufzuschwemmen, wie es Kircher vorschreibt, ist unbequem, da das Anhydrid beim Pulverisieren und Reiben stark elektrisch wird. Man schlägt vielmehr bloß die Schmelze in kleine Stücke und erhitzt unter Rückfluß mit der zehnfachen Menge Benzol. Letzteres muß trocken und thiophenfrei sein. Sobald klare Lösung eingetreten ist, läßt man auf etwa 40° abkühlen, setzt für je 50 *g* Anhydrid 75 *g* Aluminiumchlorid auf einmal hinzu und erhitzt vorsichtig, bis lebhafte Salzsäureentwicklung beginnt.

Nachdem die Hauptreaktion vorüber ist, kocht man noch eine Stunde lang auf dem Wasserbade und läßt unter häufigem Umschütteln — um die ausgeschiedene Aluminiumchloriddoppelverbindung in feinverteilter Form zu erhalten — erkalten.

Hierauf wird filtriert und die vom Benzol getrennte Masse in einer Porzellanschale mit konzentrierter Salzsäure übergossen, dann mit Wasser verdünnt und die gelbliche bröckelige Masse abgesaugt. Nach gründlichem Waschen, erst mit ver-

[1] Ann. *238*, 338 (1887).

dünnter Salzsäure und hierauf mit Wasser, wird mit verdünnter Kalilauge gekocht, siedend heiß von geringen Mengen ungelöst bleibenden Harzes abfiltriert und erkalten gelassen. Die farblose Lösung scheidet dabei reichliche Mengen an tetrachlorbenzoylbenzoesaurem Kali in schönen Kristallflittern aus. Weitere Mengen liefert das konzentrierte Filtrat. Aus dem mit etwas Wasser gewaschenen Salze erhält man beim Verreiben mit verdünnter Salzsäure die freie Säure sofort rein und kristallinisch. Auch durch Ansäuern des letzten Filtrates wird noch ein wenig Säure erhalten, die durch einmaliges Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol auf den richtigen Schmelzpunkt (201°) gebracht werden kann.

Die Ausbeute ist nahezu quantitativ.

Einwirkung von Dimethylsulfat.

Wird das Kalisalz der Säure in Wasser suspendiert und mit Dimethylsulfat andauernd geschüttelt und die trübe Flüssigkeit nach dem Verschwinden der Tropfen des Alkylierungsmittels mit Chloroform extrahiert, so hinterläßt letzteres nach dem Abdampfen in ziemlich guter Ausbeute den von Kircher zuerst beschriebenen, bei 92° schmelzenden Ester, der durch Umkristallisieren aus 90prozentigem Methylalkohol in prachtvollen Nadeln erhalten werden kann.

Darstellung des Tetrachlorbenzoylbenzoesäurechlorids.

Kircher[1] hat beim fünfstündigen Erhitzen der Säure mit Phosphorpentachlorid im Einschmelzrohre auf 140 bis 150° ein Chlorid erhalten, das nach der Reinigung schwach gelb gefärbte glänzende Nädelchen bildete, die bei 183° schmolzen.

In seiner Dissertation schreibt er über dasselbe: »Gegen Alkohol ist dieses Chlorid sehr beständig, verwandelt sich aber bei der Behandlung mit Natriumalkoholat nicht in den entsprechenden Äther, sondern in die Säure. Ebenso beständig ist es gegen Wasser und kohlensaure Alkalien.« Die in Liebig's Annalen reproduzierte Arbeit[2] enthält diese Angaben nicht.

---

[1] Dissertation, München, 1885, p. 39 bis 40.

[2] Annalen, *238*, 342 (1887).

Dasselbe Chlorid wird mit quantitativer Ausbeute mittels Thionylchlorid erhalten, welches die Tetrachlorbenzoylbenzoesäure übrigens merklich langsamer angreift als die nicht substituierte Stammsubstanz.

Das bereits farblose, gut kristallisierte Rohprodukt schmilzt bei 175 bis 177°; nach dem Umkristallisieren aus Benzol-Ligroin bleibt der Schmelzpunkt bei 179 bis 180° konstant.

Diese Substanz ist nun tatsächlich von einer außerordentlichen Beständigkeit. Aus seiner Lösung in Chloroform oder Benzol wird das Chlorid durch Alkoholzusatz unverändert gefällt.

Isomerer Tetrachlorbenzoylbenzoesäureester.

Kocht man indessen die Substanz andauernd mit einem großen Überschusse an Methylalkohol, so geht sie — anfangs unverändert — in Lösung und wird nach einigen Stunden vollständig umgesetzt. Das gleiche Resultat wird bei Anwendung von methylalkoholischer Natriummethylatlösung erhalten.

Aber das Umwandlungsprodukt ist nicht, wie Kircher in seiner Dissertation angibt, die freie Säure, sondern der isomere Ester. Derselbe besitzt einen ziemlich hohen Schmelzpunkt — 154° — und dieser Umstand mag Kircher veranlaßt haben, die Substanz ohne nähere Prüfung für unreine Säure zu halten.

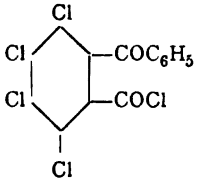
Der Ester läßt sich aus einer Mischung von Chloroform und Methylalkohol in hübschen Kriställchen erhalten. Beim Eindampfen der rein methylalkoholischen Lösung erstarrt er meist zu einem farblosen Glase.

0·395 *g* der bei 100° ohne Gewichtsverlust getrockneten Substanz lieferten 0·204 *g* Jodsilber.

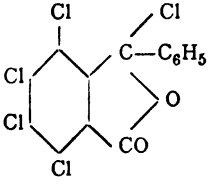
In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
CH_3O	8·25	8·15

Dieses Chlorid ist, welche der beiden möglichen Formeln



oder



ihm auch zukommt, infolge beiderseitiger Orthosubstitution »sterisch behindert«. Dementsprechend ist dasselbe auch außerordentlich resistent gegen Alkohol, Wasser und Alkalien, wie das schon weiter oben dargelegt wurde.

Es entspricht darin den Beobachtungen von Sudborough[1] an substituierten Benzoylchloriden: 2-6- und 2-4-6-Tribrombenzoylchlorid setzen sich nur bei andauerndem Kochen mit Methylalkohol um und ebenso verhält sich das 2-4-6-Trinitrobenzoylchlorid, während das 2-3-4-6-Tetrabrombenzoylchlorid überhaupt nicht in den Ester verwandelt werden kann.

Ähnliche Beständigkeit zeigt nach Lütjens[2] das Tetrajodterephtalsäurechlorid.

Alle derartigen Säurechloride sind noch ferner dadurch ausgezeichnet, daß sie, auch beim Erwärmen mit Wasser, vollkommen geruchlos sind, im Gegensatze zu ihren sterisch nicht behinderten Isomeren.

Auch hierin ist das Verhalten des Tetrachlorbenzoylbenzoesäurechlorids ein analoges: während alle andern untersuchten Chloride von Ketokarbonsäuren den intensiven »Chloridgeruch« zeigen, ist es vollkommen geruchlos.

In meiner vorhergehenden Arbeit über Esterifizierungen mittels Schwefelsäure habe ich einen andern Fall von sterischer Behinderung des Geruches einer Substanz beschrieben.

Bekanntlich beruht die von v. Pechmann aufgefundene Alkylierungsmethode mittels Diazomethan auf einer momentan und schon bei niedriger Temperatur quantitativ verlaufenden Addition von CH_2N_2 an die Säure, welcher unmittelbar Abspaltung von N_2 und Esterbildung folgt.

Diese Reaktion tritt bei allen bisher untersuchten Säuren ein, auch bei solchen, welche infolge von sterischen Behinderungen mittels Mineralsäuren und Alkohol nicht esterifizierbar sind.

---

[1] Soc. *67*, 587 (1896).

[2] Berl. Ber. *29*, 2823 (1896).

Wir sind somit berechtigt, anzunehmen, daß bei dieser Reaktion keinerlei Umlagerungen eintreten.

Bildet sonach eine Ketonsäure in fester Form beziehungsweise in Lösung ein tautomeres Gemisch, so wird (den ganz unwahrscheinlichen Fall, daß die Esterifizierungsgeschwindigkeit der einen Form über alle Maßen größer wäre, als die der anderen — was hier sicher nicht in Frage kommt — ausgenommen) bei der Alkylierung mit Diazomethan ein Gemisch der isomeren Ester entstehen. Ist dagegen die Säure einheitlich konstituiert, so wird derjenige Ester entstehen, welcher der Säure analog gebaut ist.

Kennt man also die Konstitution des Esters, so ist damit auch die Konstitution der Säure gegeben und umgekehrt.

Es wurde nun die

Einwirkung von Diazomethan auf die *o*-Ketonsäuren

studiert.

In allen drei untersuchten Fällen (Benzoyl-, Toluyl- und Tetrachlorbenzoylbenzoesäure wurde immer nur ein einheitlicher Ester in quantitativer Ausbeute erhalten, und zwar stets der niedriger schmelzende, also derjenige, welcher auch aus dem Silbersalze entsteht.

Es wurde stets so vorgegangen, daß die in trockenem Äther gelöste oder suspendierte Säure mit einer auf 0° gehaltenen ätherischen Diazomethanlösung übergossen oder auch in letztere eingetragen wurde, bis kein Aufbrausen mehr erfolgte und die Flüssigkeit gelb gefärbt blieb. Der nunmehr vorhandene geringe Überschuß an Diazomethan wurde durch Zusatz einer Spur sauren Kaliumsulfats entfernt und nunmehr die farblose Lösung mit verdünnter Sodalösung geschüttelt.

Unveränderte Säure war in keinem Fall mehr vorhanden.

Die getrocknete Ätherlösung hinterließ nunmehr jedesmal den betreffenden Ester sofort vollkommen rein und gut kristallisierend.

Es wurde immer versucht, durch fraktionierte Kristallisation aus 95prozentigem Methylalkohol, worin die höher schmelzenden Ester schwerer löslich sind, Spuren von solchen aufzufinden, aber stets ohne Erfolg.

Daß die Ketonsäuren auch in nicht (wie Äther) indifferenten Lösungen dieselbe Konstitution besitzen, geht daraus hervor, daß die Versuche mit gleichem Resultate mit alkoholischen Lösungen vorgenommen wurden.

Die aromatischen *o*-Ketonsäuren besitzen sonach auch in Lösungen eine bestimmte Konstitution und bilden nicht tautomere Gemische. Welches nun die Formel der Säure ist, läßt sich vorläufig noch nicht mit Bestimmtheit angeben, doch sei hervorgehoben, daß durch die vorliegende Untersuchung alle Einwände zurückgewiesen werden konnten, die gegen die Bredt'sche Oxylaktonformel geltend gemacht worden waren. Für dieselbe sprechen aber viele Umstände, z. B. die Existenz von Acetylverbindungen. Es ist also recht wahrscheinlich, daß diese Anschauung die richtige ist; dann sind auch die aus den Silbersalzen entstehenden Ester als ψ-Ester aufzufassen.

In der folgenden Tabelle sind die bis jetzt dargestellten isomeren Ester, einschließlich der von Goldschmiedt und Lipschitz[1] beschriebenen Derivate der *o*-Fluorenoylbenzoe-

Name der Säure	Konstitution des Methylesters	Schmelzpunkt des Esters	Färbung mit konzentrierter Schwefelsäure
o-Benzoylbenzoesäure	n ψ	80—81° 52°	gelb farblos
p-Toluyl-*o*-benzoesäure	n ψ	71—72° 61°	intensiv gelb schwach gelblich
p-Oxybenzoyl-*o*-benzoesäure	n ψ	134—135° 134°	orange schwach zitronengelb
Tetrachlor-*o*-benzoyl-benzoesäure	n ψ	154° 92°	anfangs farblos, dann schwach zitronengelb
o-Fluorenoylbenzoesäure	n ψ	200—202° 126—128°	violettrot gelb, dann rot

[1] Berl. Ber., *36*, 4034 (1903).

säure zusammengestellt. Die in der Tabelle gewählte Bezeichnungsweise als *n*- und ψ-Ester ist natürlich vorläufig bis zu einem gewissen Grade willkürlich.

Wie man sieht, schmelzen die »normalen« Ester durchgängig höher als die Pseudoester. Von konzentrierter Schwefelsäure werden sie leichter verseift, als ihre Isomeren, sie zeigen daher schon in der Kälte und sofort diejenige Färbung, welche die freie Säure auf Schwefelsäurezusatz hervorbringt. Beim Erhitzen oder langem Stehen werden auch die isomeren Ester gleich gefärbt.

Die scheinbare Ausnahme, welche der *n*-Ester der Tetrachlorbenzoylbenzoesäure zeigt, ist in plausibelster Weise durch die infolge der sterischen Verhältnisse vorhandene größere Stabilität dieses Derivates zu erklären.

Über $\alpha\alpha'$-substituierte Pyridincarbonsäuren

von

Dr. **Hans Meyer.**

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Juli 1904.)

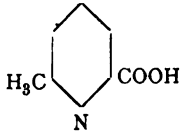
Wie ich an zahlreichen Beispielen nachweisen konnte,[1] werden die Pyridincarbonsäuren glatt in ihre Betaïne verwandelt, wenn man sie in schwach sodaalkalischer Lösung mit Jodmethyl digeriert.

$\alpha\alpha'$-substituierte Säuren werden indes bei dieser Behandlungsweise durchaus nicht angegriffen.

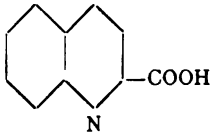
In dieser Richtung wurden Chelidamsäure, Dipikolinsäure. Lutidindicarbonsäure und Collidindicarbonsäure untersucht.

Da alle diese Substanzen beiderseits durch Carboxyl substituiert sind, war es noch notwendig zu zeigen, daß auch andere Atomgruppen im stande sind, im gleichen Sinne hindernd auf die Additionsfähigkeit des Stickstoffs zu wirken.

Als geeignete Substanzen wurden zwei relativ leicht zugängliche Säuren, die α-Methylpikolinsäure



und die Chinaldinsäure



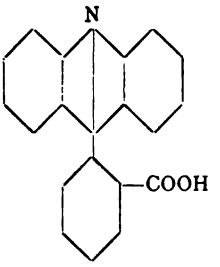
gewählt.

---

[1] Berl. Ber., *36*, 616 (1903); Monatshefte für Chemie, *24*, 199 (1903).

Beide Körper erwiesen sich in wässerigalkalischer Lösung resistent gegen die Einwirkung von Jodmethyl.

Nimmt man noch hinzu, daß wie Decker[1] vor kurzem gezeigt hat auch die Akridylbenzoesäure



bei der Einwirkung von Jodmethyl auf das (trockene) Kalisalz an Stelle des erwarteten Betaïns den Ester gibt, so ist der oben angeführte Satz als allgemein gültig anzusehen.

Anschließend an die Untersuchung der Chinaldinsäure wurde noch deren Verwandlung in das Säurechlorid, den Methylester, das Amid und Nitril durchgeführt und dadurch noch eine Lücke in einer meiner früheren Arbeiten[2] ausgefüllt.

Verhalten der α-Methylpikolinsäure.

Reine, aus Benzol wiederholt umkristallisierte Methylpikolinsäure vom Schmelzpunkte 127 bis 128° wurde in zehnprozentiger Sodalösung 30 Stunden lang mit Jodmethyl auf den Siedepunkt des letzteren erwärmt.

Nunmehr wurde zweimal mit Wasser und etwas Salzsäure zur Trockne gedampft und ein Teil des Rückstandes auf Methoxyl- beziehungsweise Methylimidgehalt geprüft. Es wurde absolut keine Jodmethylabspaltung konstatiert.

Durch Auskochen des andern Teiles des Rückstandes mit Alkohol wurde ein Kalisalz gewonnen, welches durch Fällen mit Silbernitratlösung in das Silbersalz verwandelt und mittels Schwefelwasserstoff in die freie Säure umgesetzt wurde.

Letztere erwies sich als unveränderte Methylpikolinsäure.

---

[1] Berl. Ber., *37*, 1002 (1904).

[2] Monatshefte für Chemie, *23*, 897 (1902).

Verhalten der Chinaldinsäure gegen Jodmethyl.

Darstellung der Chinaldinsäure. Da für die Darstellung dieser kostbaren Säure keine detaillierte Vorschrift existiert, wurde auf Grund der kurzen Angaben von Königs[1] folgendermaßen gearbeitet.

Je 20 *g* Chinaldin wurden mit 40 *g* 40prozentiger Formalinlösung 24 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht, dann wiederholt mit Wasser zur Trockne gedampft und der Rückstand wieder 40 Stunden lang mit Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1·3 am Rückflußkühler gekockt.

Nunmehr wurde mit verdünntem Ammoniak neutralisiert, zum Kochen erhitzt und wieder abkühlen gelassen. Das Filtrat von etwas ausgeschiedenem Harze wurde mit Bleiacetatlösung gefällt, der gelbe voluminöse Niederschlag solange mit Wasser gewaschen, bis das Filtrat nahezu farblos war und hierauf in siedendem Wasser suspendiert und mit Schwefelwasserstoffwasser zerlegt.

Das gelb gefärbte Filtrat wurde energisch mit Tierkohle behandelt und nachdem es vollständig entfärbt war zur Trockne gedampft. Aus dem Rückstande ließ sich durch Auskochen mit Benzol die Chinaldinsäure in nahezu reiner Form gewinnen.

Aus Wasser, in welchem sie leicht löslich ist, erhält man sie dann sofort vollkommen rein. Die Ausbeute ist sehr mäßig.

Mit Sodalösung und Jodmethyl behandelt, ebenso wie weiter oben für die Methylpikolinsäure angegeben wurde, lieferte sie kein am Stickstoff alkyliertes Produkt. Indessen konnte auch von der zu dem Versuche verwendeten Chinaldinsäure (2 *g*) nur mehr ein geringer Teil (0·24 *g*) wieder gewonnen werden. Offenbar ist die Hauptmenge der Säure durch das lange Kochen zerstört worden. Es ist ja die Chinaldinsäure, wie dies schon Weidel und Strache[2] hervorgehoben haben, namentlich in nicht völlig reinem Zustande leicht veränderlich.

---

[1] Berl. Ber. *32*, 229 (1899).

[2] Monatshefte für Chemie, *7*, 304 (1886).

Derivate der Chinaldinsäure.

Zur Vervollständigung meiner Mitteilung über Nitrile der Pyridinreihe seien noch einige neu dargestellte Derivate der Chinaldinsäure beschrieben.

Chinaldinsäuremethylester.

Chinaldinsäure geht beim Kochen mit Thionylchlorid ziemlich langsam in Lösung. Das entstehende, schön kristallisierende Chlorid (Schmelzpunkt 175 bis 177° unter Zersetzung) wurde nicht näher untersucht, sondern direkt mit Methylalkohol übergossen. Durch Zusatz von Wasser wurde eine geringe Menge Verunreinigungen gefällt und das gelbliche Filtrat mit Tierkohle entfärbt. Beim Konzentrieren schied sich der Ester anfangs ölig ab. Aus verdünntem Alkohol kristallisiert er in matten Nädelchen vom Schmelzpunkt 78°.

0·326 *g* gaben 0·405 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
CH_3O.....	16·6	16·4

Chinaldinsäureamid.

Dasselbe kann durch Übergießen des Chlorids mit konzentriertem wässerigen Ammoniak oder besser durch zwölfstündiges Stehenlassen des in wenig Alkohol gelösten Esters mit wässerigem Ammoniak und Konzentrieren der Lösung gewonnen werden. Es bildet feine, silberglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 123°. Sein Dampf besitzt einen angenehmen Geruch. Durch Kochen mit verdünnter Kalilauge wird es leicht verseift.

Das Goldsalz, in üblicher Weise dargestellt und aus verdünnter Salzsäure umkristallisiert, bildet hübsche Nädelchen vom Schmelzpunkt 210°.

Chinaldinsäurenitril.

Das Nitril der Chinaldinsäure wird in guter Ausbeute (0·4 *g* aus 0·7 *g* Amid) durch Kochen des Säureamids mit

Thionylchlorid erhalten. Es wurde aus Chloroform in langen Nadeln vom Schmelzpunkt 89° erhalten. Es ist außerordentlich leicht flüchtig und besitzt angenehmen Geruch.

Zur Analyse wurden 0·180 *g* mit konzentrierter Salzsäure 3 Stunden lang auf 120° im Einschlußrohre erhitzt. Dabei war vollständige Verseifung eingetreten, da sich nach dem Übersättigen des rotgelb gefärbten Röhreninhaltes mit Lauge die Gesamtmenge des Ammoniaks überdestillieren ließ.

0·180 *g* lieferten ein Destillat, zu dessen Neutralisation 11·9 *cm*³ $^1/_{10}$ normaler Salzsäure verbraucht wurden.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
NH_3.....	11·66	11·22

Das α-Cyanchinolin ist also weit leichter verseifbar, als das γ-Cyanchinolin, wie dies auch vorauszusehen war.[1]

Das Goldsalz des Nitrils[2] bildet ziemlich schwerlösliche Nadeln vom Schmelzpunkt 158° unter Zersetzung. Es besitzt normale Zusammensetzung.

0·318 *g* hinterließen beim Glühen 0·128 *g* Gold.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
Au.....	39·9	40·3

[1] Hans Meyer, Monatshefte für Chemie, *23*, 905 (1902).

[2] Das Goldsalz der Chinaldinsäure schmilzt bei 147° unter Zersetzung.

Über Esterifizierungen mittels Schwefelsäure

(II. Mitteilung)

von

Dr. **Hans Meyer.**

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Mit 1 Textfigur.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Juli 1904.)

Vor einiger Zeit konnte ich mitteilen, daß sich sehr viele organische Carbonsäuren, in überschüssiger konzentrierter Schwefelsäure gelöst, wie Acylschwefelsäuren verhalten und dementsprechend schon durch die berechnete Menge Alkohol momentan weitgehend esterifiziert werden können.

Bei der weiteren Bearbeitung dieses Themas hat es sich gezeigt, daß, wie schon in der vorläufigen Mitteilung hervorgehoben wurde, in vielen Fällen sich der Esterifizierung aromatischer Carbonsäuren dann Hindernisse entgegenstellen, wenn die Konstitution der betreffenden Substanz eine derartige ist, daß sie auch nicht mit Thionylchlorid zu reagieren vermag.

So läßt sich weder die *p*-Oxybenzoesäure noch die Terephtalsäure nach dem Schwefelsäureverfahren verestern.

Immerhin ist der Parallelismus beider Reaktionen kein vollständiger; während z. B. Pyrogallolcarbonsäure mit Thionylchlorid glatt reagiert, wird sie durch Schwefelsäure und Alkohol (unter obgenannten Bedingungen) nicht verestert und während umgekehrt Mukonsäure gegen Thionylchlorid indifferent ist, liefert sie mit konzentrierter Schwefelsäure auf Zusatz der theoretischen Menge Alkohol 64% Neutralester.

Für präparative Zwecke wird das neue Verfahren in der aromatischen Reihe im allgemeinen bei den Monocarbonsäuren keine Vorteile bieten, da die Ausbeuten (es wurden *o*, *m*, *p*-Brombenzoesäure, *p*-Toluylsäure, *o*, *m*, *p*-Nitro- und Oxybenzoesäuren, die drei Phtalsäuren, Mesitylensäure, Benzoylbenzoesäure u. a. m. untersucht) gewöhnlich nicht besser sind als nach dem gewöhnlich geübten Verfahren.

Dagegen ist diese Methode für Pyridincarbonsäuren und für aromatische Aminosäuren außerordentlich wertvoll.

Als Beispiel für die technische Ausführung[1] einer derartigen Esterbildung sei die

Darstellung von Anthranilsäuremethylester

angeführt.

13·7 *kg* technische gepulverte Anthranilsäure werden in die vierfache Menge konzentrierter Schwefelsäure unter Rührung eingetragen. Die Anthranilsäure löst sich rasch unter Erwärmung auf. Ist die Lösung eine vollkommene, so läßt man in dieselbe 3·5 *kg* Methylalkohol, den man auch vorher in konzentrierter Schwefelsäure gelöst haben kann, einlaufen, verrührt und erwärmt kurze Zeit im Wasserbade.

Die Esterifizierung geht sehr rasch vor sich und ist beendet, bis in einer herausgenommenen Probe keine freie Anthranilsäure mehr nachweisbar ist. Man gießt nunmehr entweder auf die berechnete Menge Kristallsoda oder auf Eis aus. In letzterem Falle neutralisiert man dann nachträglich mit Soda, verdünnt mit Wasser, um das Auskristallisieren von Natriumsulfat zu verhindern, zieht den ausgefallenen Ester ab und reinigt ihn in der bekannten Weise.

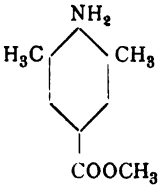
Die Ausbeute erreicht leicht 92% der Theorie.

In gleicher Weise und mit gleichem Erfolge wurden noch die beiden isomeren Aminobenzoesäuren und die beiden Aminomesitylensäuren untersucht. Da die Ester der letzteren noch nicht bekannt sind, so sei auf ihre Beschreibung etwas näher eingegangen.

---

[1] Nach einer Patentanmeldung der Firma Kinzlberger & Komp. in Prag.

p-Aminomesitylensäuremethylester.



Die Darstellung[1] erfolgt, wie für den Anthranilsäureester angegeben. Nach dem Neutralisieren der schwefelsauren Lösung wurde mit Chloroform extrahiert, welches ein schwach, aber angenehm riechendes Öl hinterließ, das rasch zu prachtvollen Kristallen vom Schmelzpunkt 93° erstarrte.

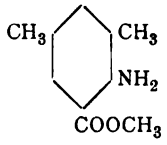
Die Analyse des aus etwas verdünntem Methylalhohol umkristallisierten Esters lieferte den erwarteten Zahlenwert.[1]

0·382 *g* gaben bei der Methoxylbestimmung 0·491 *g* JAg.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
CH_3O.....	17·3	17·0

o-Aminomesitylensäuremethylester.



Dieser Ester bot ein gewisses Interesse. Da er ein Homologes des Anthranilsäureesters bildet, war zu erwarten, daß er denselben intensiven Geruch besitzen werde wie letzterer. Denn der Eintritt einer Methylgruppe ändert den Geruch kaum,[2]

---

[1] Titration der Aminomesitylensäure:
0·230 *g* verbrauchten zur Neutralisation 13·8 *cm*³ $^1/_{10}$ KOH.
In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
KOH	13·91	13·8

[2] Cohn, Die Riechstoffe. Braunschweig, Vieweg (1904), p. 183.

so daß Methylvanillin, α- oder γ-Kresotinsäureester, Methylkumarin sehr ähnlich den Muttersubstanzen riechen, eine Erscheinung, welche Klimont[1] glücklich die »Homologie der Gerüche« nennt.

Wider Erwarten erwies sich aber der Geruch des *o*-Aminomesitylensäureesters als sehr schwach, ähnlich dem Geruche des Benzoesäureäthers. Man möchte versucht sein, zu glauben, daß auch hier die sterischen Verhältnisse eine Rolle spielen; sind doch auch sterisch behinderte Säurechloride geruchlos.[2]

Der *o*-Aminomesitylensäureester kristallisiert aus Aceton oder Äther in schönen Kristallen vom Schmelzpunkt 39°.

Die Methoxylbestimmung ergab:

0·224 *g* lieferten 0·290 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
CH_3O.....	17·3	17·1

Benzolpolycarbonsäuren.

Die drei Phtalsäuren verhalten sich bei der Esterifizierung mit konzentrierter Schwefelsäure und Alkohol sehr verschieden. Während Phtalsäureanhydrid mäßige Ausbeute ergibt (aus 5 *g* Anhydrid 2·4, 2·7, 2·6, 3·2 *g* reinen Neutralester), lieferte Isophtalsäure gute Resultate (aus 5 *g* 4·2, 4·6 *g* reinen Neutralester) und die Terephtalsäure wurde gar nicht esterifiziert.

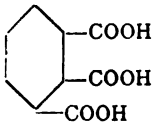
Zur Isolierung der Ester kann man hier — ebenso wie bei allen anderen untersuchten stickstofffreien Säuren — die konzentrierte Schwefelsäure direkt mit Chloroform ausschütteln, das sich sehr leicht von der Mineralsäure abtrennt. Es kann dabei übrigens vorkommen, daß die Chloroformschicht schwerer wird als die Schwefelsäure und somit sich im Scheidetrichter unten ansammelt. Dies war z. B. bei allen Versuchen mit Phtalsäureanhydrid der Fall.

---

[1] Die synthetischen und isolierten Aromatika. Leipzig, Baldamus (1899).

[2] Siehe Sudborough, Soc., *67*, 587 (1896) und meine Mitteilung über isomere Ester aromatischer Ketonsäuren.

Hemimellithsäure.



Bekanntlich liefert die Hemimellithsäure unter den gewöhnlichen Versuchsbedingungen einen Diester,[1] in der Kochhitze auch Spuren von Neutralester.[2]

Mit konzentrierter Schwefelsäure und wenig Methylalkohol gibt nun die Hemimellithsäure schon in kürzester Zeit reichliche Mengen von Neutralester.

4 *g* bei 100° getrockneter Hemimellithsäure wurden mit 40 *g* konzentrierter Schwefelsäure übergossen. Nach wenigen Minuten war in der Kälte Lösung eingetreten. Nunmehr wurden 9·5 cm^3 Methylalkohol zugesetzt. Es trat starke Erhitzung und Gelbfärbung ein. Das Kölbchen mit der Lösung wurde nun noch 15 Minuten lang im Trockenkasten auf 100° erhitzt.

Nach dem Erkalten, Neutralisieren und Extrahieren mit Chloroform wurden 2·3 *g* Neutralester vom Schmelzpunkt 100° und hierauf nach dem Ansäuern 1·2 *g* saurer Ester vom Schmelzpunkt 140 bis 155° erhalten.

0·169 *g* des neutralen Esters lieferten 0·460 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
CH_3O.....	36·9	35·9

Das Resultat dieses Versuches legte es nahe, den V. Meyer'schen Versuch des Kochens von Hemimellithsäure mit Alkohol unter Zusatz von Mineralsäuren zu wiederholen.

Da nach den bisherigen Versuchen eine spezifische Wirksamkeit der Schwefelsäure nicht konstatierbar ist, wurde diese Säure, welche ein bequemeres Arbeiten gestattet als die von V. Meyer verwendete Salzsäure, benützt.

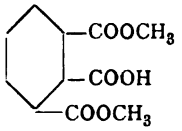
---

[1] Graebe und Leonhardt, Annalen, *290*, 217 (1896); V. Meyer und Sudborough, Berl. Ber., *27*, 1590 (1894); *29*, 840, Anmerkung (1896).

[2] V. Meyer, Berl. Ber., *29*, 1401 (1896).

5 *g* Hemimellithsäure wurden mit 10 *g* Schwefelsäure und 50 *g* Methylalkohol 12 Stunden lang gekocht. Nach Beendigung des Versuches konnten zirka 60% Trimethylester und über 30% Dimethylester isoliert werden. Dieser Befund läßt wohl nur die Erklärung zu, daß an der konstatierten Bildung so reichlicher Mengen Triester der Zusatz der großen Menge Schwefelsäure schuld sei; hiebei wird auch weitgehende Anhydrisierung der Hemimellithsäure stattfinden, worauf dann natürlich über den symmetrischen Monoester hinweg leicht vollkommene Esterifizierung statthaben kann.

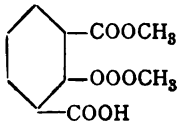
Sonach wäre der ebenfalls entstehende Dimethylester kein Zwischenglied der Reaktion, was mit der von Graebe ihm zugeteilten Konstitution



im Einklange steht.

Tatsächlich ließ sich beim Kochen dieses sauren Esters mit Schwefelsäure und Alkohol auch nicht spurenweise Bildung von Neutralester konstatieren. Dagegen war aber auch die Hauptmenge des Diesters verändert worden, denn aus der sauren Reaktionsflüssigkeit ließen sich nur mehr sehr geringe Mengen Substanz mittels Chloroform extrahieren. Isophtalsäureester war auch nicht entstanden.

Was nun die Konstitution des Diesters anbelangt, so ist wohl nach obigem die Möglichkeit, daß demselben die unsymmetrische Formel



zukomme, sehr gering.

Im Hinblick auf die Wichtigkeit des Gegenstandes und namentlich auch mit Rücksicht auf die später mitzuteilenden Versuche mit Mellithsäure, muß jedoch eine verläßlichere Konstitutionsbestimmung durchgeführt werden, als diejenige von Graebe und Leonhardt.

Diese Forscher haben nämlich[1] das Silbersalz des Esters der Destillation unterworfen: »Ein Teil verpuffte, doch konnte neben Benzol und Diphenyl eine geringe Menge eines niedrig schmelzenden Körpers erhalten werden, der beim Verseifen eine über 300° schmelzende Säure lieferte, welche in Wasser schwer löslich war und in Nadeln kristallisierte, also die Eigenschaften der Isophtalsäure besitzt.«

Solche pyrogene Reaktionen können nun aber nicht zu Konstitutionsbestimmungen herangezogen werden, da von verschiedenen Forschern (Goldschmiedt und Herzig,[2] Wegscheider,[3] Wegscheider und Lipschitz,[4] Kirpal[5] u. a.) bei derartigen Operationen Alkylwanderungen und Abspaltung von Carboxyl beobachtet worden ist.

Es wurde daher folgender Weg eingeschlagen, bei dem alle Operationen bei Zimmertemperatur ausgeführt wurden.

Zunächst wurde der Dimethylester mittels Thionylchlorid in das Säurechlorid, einen prachtvoll kristallisierenden, bei 84 bis 87° schmelzenden Körper übergeführt. Die Ausbeute ist quantitativ. Um zu beweisen, daß bei dieser Reaktion keine Umlagerung stattgefunden habe, was, obwohl an sich höchst unwahrscheinlich, doch nach den Beobachtungen Wegscheider's und Rušnov's[6] denkbar war, wurde das feingepulverte Chlorid in einen Vakuumexsikkator über Wasser gestellt.

Bereits nach 4 Stunden war der Schmelzpunkt des Produktes auf 125 bis 130° gestiegen. Nach weiteren 24 Stunden war die Substanz vollkommen chlorfrei und bestand aus reinem Dimethylester vom Schmelzpunkt 148 bis 150°.

Das reine Chlorid wurde nunmehr in eiskalten absoluten Äthylalkohol, in welchem Baryumcarbonat aufgeschwemmt war, eingetragen. Es trat langsame Lösung ein. Nach 3 Stunden wurde mit Wasser verdünnt und das abgeschiedene farblose,

---

[1] Annalen, *290*, 227 (1896).
[2] Monatshefte für Chemie, *3*, 126 (1882).
[3] Ebenda, *16*, 104 (1895).
[4] Ebenda, *21*, 787 (1900).
[5] Ebenda, *21*, 957 (1900).
[6] Ebenda, *24*, 389 (1903).

apfelartig riechende Öl, welches den Dimethyläthylester der Trimellithsäure bildet, mittels Äther gesammelt, mit Sodalösung gewaschen, getrocknet und vom Lösungsmittel befreit.

4·8 *g* dieses Esters wurden — nachdem ein Vorversuch, bei welchem gekocht worden war, nicht das gewünschte Resultat ergeben hatte — mit 36·2 *cm*³ Normalkalilauge 2 Tage lang im Schüttelapparate digeriert.

Es war noch etwas unveränderter Neutralester vorhanden, der durch Chloroform entfernt wurde. Nunmehr wurde angesäuert und die trübe Flüssigkeit wieder mit Chloroform — in welchem Hemimellithsäure sehr schwer löslich ist — ausgeschüttelt. Der Rückstand des Lösungsmittels wurde aus wenig heißem Wasser wiederholt umkristallisiert. So wurden schöne Nadeln erhalten, die unter Zersetzung bei 175° schmolzen.

Ein Teil der Substanz wurde in einer Retorte mit Kalilauge gekocht. Im Destillat konnte mittels der Lieben'schen Jodoformprobe Äthylalkohol nachgewiesen werden.

In einem anderen Teile des Produktes wurde durch Titration das Vorhandensein von zwei freien Carboxylgruppen konstatiert. Schließlich wurde noch eine Äthoxylbestimmung vorgenommen.

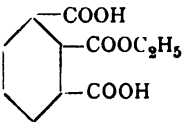
0·3362 *g* verbrauchen zur Neutralisation 28·3 *cm*³ $^1/_{10}$ KOH.
0·288 *g* lieferten 0·278 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

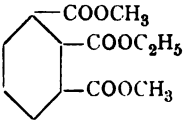
	Berechnet für $C_6H_3(COOH)_2COOC_2H_5$	Gefunden
COOH.....	37·8	37·8
C_2H_5O.....	18·94	18·55

Es lag somit reiner Monoäthylester vor.

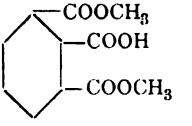
Es wurde nun durch Erhitzen von Hemimellithsäure im Nitrobenzolbade das Anhydrid dieser Säure dargestellt. Dasselbe lieferte beim Kochen mit Äthylalkohol einen Monoäthylester der sich als mit dem oben beschriebenen identisch erwies. Da der aus dem Anhydrid entstehende Ester nun unzweifelhaft die Formel



besitzt, so muß der Dimethyläthylester die Formel



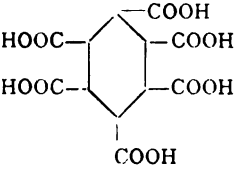
und der saure Dimethylester die Formel



haben.

Esterifizierung der Mellithsäure.

Wie schon Wöhler und Schwarz[1] sowie Kraut[2] gefunden und V. Meyer und Benfey[3] und van Loon[4] bestätigt haben, läßt sich die Mellithsäure:



nach den üblichen Esterifizierungsmethoden mittels Alkohol und Mineralsäuren nicht alkylieren.[5]

[1] Annalen, *66*, 49 (1847).

[2] Journal für prakt. Chemie, *87*, 64 (1862).

[3] Berl. Ber., *27*, 1589 (1894).

[4] Berl. Ber., *28*, 1270 (1895).

[5] Erdmann und Marchand haben übrigens — was weder V. Meyer noch Werner erwähnen — die Angabe gemacht, schwefelsäurehaltige Mellithsäure durch andauerndes Kochen mit Äthylalkohol partiell esterifiziert zu haben. Annalen, *68*, 331 (1848).

Nach Werner[1] ist dies »insofern anormal, als das Verhalten der anderen Polycarbonsäuren bei der Esterifizierung in der Kälte die Bildung eines sauren Esters erwarten ließe«.

Es scheint mir indessen doch ein wesentliches Moment die Mellithsäure von den anderen Polycarbonsäuren zu unterscheiden, nämlich die allseitige Substitution, welche jedes einzelne Carboxyl zu einem sterisch behinderten macht. Werden doch die anderen Polycarbonsäuren, welche hier in Betracht kommen, nämlich die Hemimellithsäure, die Prehnitsäure und die $\alpha\beta\gamma$-Pyridintricarbonsäure in der Kälte nur an den nicht behinderten Carboxylen esterifiziert. Die halogen- und nitrosubstituierten Phtalsäuren, welchen zweifellos die Oxylaktonformel zuzuteilen ist, kommen hier nicht in Frage.

Wird Mellithsäure mit konzentrierter Schwefelsäure (in welcher sie nur sehr schwer löslich ist) und Methylalkohol in der Kälte stehen gelassen, so ist selbst nach längerer Zeit keine Einwirkung zu erkennen.

Wird dagegen die Lösung einige Zeit lang im Benzolbad erhitzt, so werden reichliche Mengen von sauren Estern gebildet; steigert man die Temperatur auf 100°, so bildet sich neben sauren auch Neutralester. Über 100° endlich tritt die Bildung der sauren Ester zurück und es entsteht Hexamethylester in guter Ausbeute.

Von zahlreichen Versuchen seien die folgenden angeführt:

2 *g* trockenes mellithsaures Ammon in 20 cm^3 Schwefelsäure in der Hitze gelöst und nach dem Wiedererkalten mit 8 cm^3 Methylalkohol versetzt, wurden im Benzolbade 3 Stunden lang digeriert. Die erkaltete Flüssigkeit wurde unverdünnt mit Chloroform extrahiert, welches 0·36 *g* saure Ester hinterließ.

2 *g* freie Mellithsäure, ebenso behandelt, lieferten 0·42 *g* Estergemisch.

2 *g* Ammonsalz, $2^1/_2$ Stunden auf 100° erhitzt, lieferten 1·3 *g* Estergemisch, wovon 0·6 *g* in Soda löslich waren.

2 *g* mellithsaures Ammon, 12 Stunden lang mit 10 cm^3 Schwefelsäure und 50 cm^3 Methylalkohol auf dem Wasserbade gekocht, lieferten weder neutralen noch sauren Ester.

[1] Lehrbuch der Stereochemie, Jena 1904, p. 394.

2 *g* Mellithsäure, mit 20 *cm*³ Schwefelsäure und 8 *cm*³ Alkohol eine Stunde lang auf 105° erhitzt. Die erkaltete Lösung wurde in Wasser gegossen, wobei sich 0·75 *g* Neutralester abschieden. Das Filtrat, mit Soda neutralisiert und mit Chloroform ausgeschüttelt, lieferte noch 0·017 *g* Neutralester, der demnach in Wasser etwas löslich ist.[1] Die ausgeschüttelte Lösung wurde wieder angesäuert und lieferte nunmehr noch 0·45 *g* saure Ester.

In mehreren anderen Versuchen wurden übrigens viel geringere Ausbeuten an Ester erhalten, und zwar hatte es den Anschein, als ob die Esterifizierung um so unvollkommener sei, je reiner die angewandte Säure war. So ergab eine von Merk bezogene und noch weiter durch Auskochen mit Eisessig gereinigte Säure bei Temperaturen unter 100° überhaupt keinen Neutralester, ein Sammlungspräparat dagegen, welches noch gelblich gefärbt und undeutlich kristallisiert war (das im übrigen so gut wie quantitativ in das charakteristische, schön kristallisierende Ammonsalz übergeführt werden konnte), ergab jedesmal gute Ausbeuten, auch an Neutralester. Ebenso ergiebig war ein verwittertes, aber sonst reines Ammonsalz der Sammlung, während das schon erwähnte Merk'sche Präparat auch nach dem Umwandeln ins Ammonsalz und Trocknen nur unbefriedigende Ausbeuten gab.

Über 100°, am besten bei 120 bis 125° liefern alle Präparate reichliche Mengen an Neutralester, die Menge der sauren Ester wird dagegen sehr gering.

2 *g* Mellithsäure, mit 30 *cm*³ Schwefelsäure und 12 *cm*³ Methylalkohol eine Stunde lang auf 120 bis 125° erhitzt, ergaben neben Spuren von saurem Ester 1·4 *g* Hexamethylester.

Die mit Chloroform erschöpfte wässerige Lösung wurde mit Baryumcarbonat in der Kochhitze neutralisiert. Der im wesentlichen aus Baryumsulfat bestehende Niederschlag lieferte beim Auskochen mit Wasser eine kleine Menge mellithsauren Baryts.

[1] Das Gleiche hat V. Meyer beim neutralen Hemimellithsäureester beobachtet.

Das Filtrat vom Baryumsulfat wurde auf dem Wasserbade konzentriert und nochmals filtriert.

In der Kälte schieden sich reichliche Mengen von großen wasserklaren Kristalltafeln ab, welche beim Stehen über Schwefelsäure verwitterten.

Beim trockenen Erhitzen sowie beim Kochen einer konzentrierten wässerigen Lösung wurde die Substanz unter Abscheidung von Baryumsulfat zersetzt.

Dieses Verhalten ließ auf das Vorliegen von methylschwefelsaurem Baryum, dessen Bildung leicht verständlich ist, schließen. Eine Analyse lieferte denn auch den erwarteten Zahlenwert.

0·6616 *g* exsikkatortrockene Substanz, mit Schwefelsäure abgeraucht, hinterließen 0·430 *g* Baryumsulfat.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
Ba	38·0	38·2

Andere Substanzen ließen sich im Filtrate von methylschwefelsaurem Baryum nicht auffinden.

Der neutrale Mellithsäureester zeigte alle in der Literatur für diese Substanz angegebenen Eigenschaften. Aus verdünntem Aceton kristallisiert er in langen Nadeln vom Schmelzpunkt 182 bis 184°.

Die Methoxylbestimmung ergab aus 0·143 *g* Substanz 0·468 *g* Jodsilber.

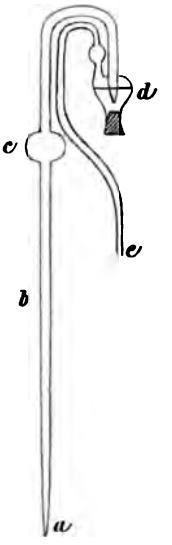
In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
CH_3O	43·7	43·2

Der Mellithsäureester dürfte wohl die methoxylreichste Substanz sein, welche bis jetzt zur Analyse gelangte. Es darf wohl der gute Ausfall der Bestimmung als ein neuerlicher Beweis für die so oft erprobte Trefflichkeit dieser eleganten Methode betrachtet werden.

Es sei an dieser Stelle gestattet, einen kleinen Apparat zu beschreiben, mit welchem die vorliegenden Analysen und seither noch viele andere ausgeführt wurden.

Bei *a* wird das an dieser Stelle ausgezogene Rohr *b* in das übliche Kochkölbchen eingesetzt. *b* dient als Luftkühler und trägt zur Sicherheit eine kugelförmige Erweiterung *c*. In *d*, welches von unten durch einen Korkstopfen verschlossen wird, füllt man nach dem Umkehren des Apparates etwas Wasser und einige Milligramme roten Phosphor ein. Bei *e* taucht das Ableitungsrohr in die alkoholische Silbernitratlösung.



Der Apparat ist leicht und billig herstellbar, wenig zerbrechlich und leicht zu reinigen.

Er kann mit gleich gutem Erfolg auch für die Bestimmung von Alkyl am Stickstoff benützt werden.

Die Länge von *b* bis zur Biegung beträgt 50 *cm*, der Durchmesser 10 *mm*, der Inhalt von *d* 15 cm^3.

Die durch Chloroform extrahierbaren sauren Mellithsäureester bilden ein bei Wasserbadtemperatur schmelzendes Gemisch. Durch oft wiederholte fraktionierte Kristallisation aus Wasser wurde daraus ein einheitlich aussehender, schwerst löslicher Anteil isoliert. Nach der Analyse ist diese Substanz der

Mellithsäurepentamethylester.

Diese Substanz, welche in heißem Wasser leicht, in kaltem schwerer löslich ist, wird in Form langer, seideglänzender Nadeln vom Schmelzpunkt 141 bis 144° erhalten. Obwohl Kristallform und Methoxylbestimmung zeigen, daß das Produkt einheitlich ist, muß doch aus dem nicht sehr scharfen und vor allem auffallend niedrigen Schmelzpunkt auf eine noch anhaftende Verunreinigung geschlossen werden. Übrigens wird auch der Schmelzpunkt des Hexamethylesters durch minimale Beimengungen um 30 bis 40° herabgedrückt.

0·123 *g* gaben 0·344 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
CH_3O	37·5	36·8

Wird dieser Pentamethylester mit Methylalkohol und konzentrierter Schwefelsäure auf eine 100° nicht übersteigende Temperatur gebracht, so bleibt er unverändert. Wird aber diese Operation bei 120 bis 125° ausgeführt, so geht er teilweise in Neutralester über.

Diese Beobachtung läßt wohl nur die Erklärung zu, daß die sterischen Behinderungen, mit steigender Temperatur immer schwächer werdend, über 100° ganz in Wegfall kommen.

Dementsprechend werden auch, wie schon erwähnt, beim Esterifizieren der Mellithsäure bei 120 bis 125° keine merklichen Mengen an sauren Estern gebildet.

Über das Schmelzen dissoziierender Stoffe und deren Dissoziationsgrad in der Schmelze

von

R. Kremann.

Aus dem chemischen Institut der Universität Graz.

(Mit 11 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Juli 1904.)

Erster Teil.

I. Theoretische Einleitung.

Trägt man in einem Koordinatensystem als Abszissen die Molekülprozente eines wechselnden Gemenges zweier Stoffe *A* und *B*, als Ordinaten die Schmelztemperaturen dieser Gemenge auf, so werden, da Zusatz von Fremdstoffen die Schmelztemperatur reiner Stoffe herabsetzt, die Schmelztemperaturen der Gemenge sich in erster Annäherung durch zwei Gerade darstellen lassen, die von den Ordinaten der Schmelztemperaturen der reinen Stoffe *A* und *B* aus nach der Mitte hin abfallen werden. Der Schnittpunkt *e* dieser Geraden, in der vorstehenden Figur mit *ae* und *be* bezeichnet, stellt den sogenannten eutektischen Punkt dar, in welchem das Gemenge homogen erstarrt.

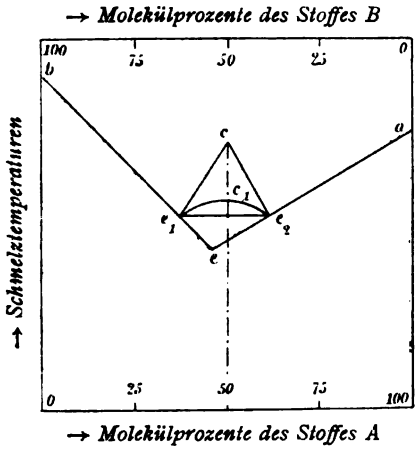


Fig. 1.

Die Richtung beider Geraden und damit die Lage des eutektischen Punktes kann in erster Annäherung nach einer von Van't Hoff gegebenen Formel berechnet werden.[1] Ersetzt man nämlich von 100 Molen des einen Stoffes A eine durch eine Molekel des Stoffes B, so geht der Schmelzpunkt von A bekanntlich um eine Größe abwärts, die durch die van't Hoff'sche Gleichung $\Delta = \frac{1}{100} \cdot \frac{2T^2}{\lambda}$ gegeben ist, worin T die absolute Schmelztemperatur und λ die molekulare Schmelzwärme des Stoffes A bedeutet.

In der gleichen Weise kann man natürlich die Schmelzpunktserniedrigung von B durch A berechnen, wenn man für T und λ die entsprechenden Werte von B einsetzt.

Das Bild eines auf solche Weise erhaltenen Zustandsdiagramms binärer Lösungsgleichgewichte ändert sich jedoch, wenn die beiden Stoffe zu einer chemischen Verbindung zusammentreten. Dies tritt bei den sogenannten »additionellen Verbindungen« und vornehmlich den »Hydraten« ein. Verbinden sich, den einfachsten Fall vorausgesetzt, nur je eine Molekel von den beiden Stoffen miteinander, so wird in unserem Schmelzdiagramm, einem Gemenge von der Zusammensetzung von 50 Molprozenten, ein eigener, ausgezeichneter Schmelzpunkt C zukommen. Es ist dieser Schmelzpunkt also der einer Verbindung, die durch Zusammentreten von 50 Molekülen des Stoffes A und 50 Molekülen des Stoffes B zu 50 Molekülen eines neuen Stoffes entstanden ist, die wir weiterhin mit $\widehat{AB}$ bezeichnen wollen.

Die Theorie würde nun verlangen, daß durch Zusatz der Komponenten A oder B, die ja als fremde Stoffe wirken müssen, der Schmelzpunkt der Verbindung $\widehat{AB}$ in gleicher Weise herabgesetzt würde, wie es eingangs für die reinen Stoffe A und B erörtert worden war.

Verschiedene Forscher hatten jedoch beobachtet, daß dies nicht der Fall ist. Das Maximum der Schmelzkurve wird nicht, wie in Fig. 1 dargestellt ist, durch $e_1 c e_2$, durch den scharfen Schnittpunkt zweier Geraden gegeben, sondern es erscheint

[1] Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie, 2. Aufl., 1891, p. 1026 ff.

mehr oder weniger abgeflacht, so daß das Maximum der Schmelzkurve tiefer nach c_1 zu liegen kommt, etwa wie es $e_1 c_1 e_2$ andeutet.[1] Es bewirkt also Zusatz der einen Komponente A oder B zunächst nur eine minimale, in der Figur kaum ersichtliche Schmelzpunktserniedrigung, die erst bei größeren Zusätzen der als Fremdstoff wirkenden Komponente eine merkliche wird. Es läßt sich also die Schmelzpunktserniedrigung, die der Stoff $\widehat{AB}$ durch Zusatz der einen Komponente erfährt, nicht mehr durch die van't Hoff'sche Formel ausdrücken.

Den Grund dieser Tatsache finden genannte Autoren darin, daß der betreffende reine Stoff $\widehat{AB}$ in der Schmelze in seine Komponenten zerfallen ist. Es liegt in der Schmelze ein Gleichgewicht zwischen dem undissoziierten Stoff $\widehat{AB}$ und seinen Komponenten vor:

$$\widehat{AB} \rightleftarrows A \times B,$$

auf welches wir das Massenwirkungsgesetz anwenden können. Zusatz einer der Komponenten wirkt gleichgewichtsverschiebend und undissoziierte Verbindung bildet sich zurück, so daß nur ein Bruchteil des Zusatzes als schmelzpunktserniedrigender Fremdstoff wirken kann.

F. W. Küster wies gelegentlich der Besprechung der von ihm und mir untersuchten Hydrate der Salpetersäure auf der Naturforscherversammlung in Kassel auf den Zusammenhang zwischen dem Grade der Abflachung des Maximums der Schmelzkurve und dem Grade der Dissoziation der demselben entsprechenden Verbindung in der Schmelze hin.

In liebenswürdiger Weise überließ Herr Prof. F. W. Küster mir die weitere Bearbeitung des Themas, wofür ich ihm an dieser Stelle bestens danke.

Es ist leicht einzusehen, daß unter der Richtigkeit obiger Annahme mit steigender Dissoziation der Verbindung in der Schmelze sich das Maximum der Schmelzkurve immer mehr abflachen muß.

---

[1] Stortenbecker, Zeitschr. für phys. Chemie, *3*, 11 und *10*, 202; Roozeboom, l. c., 4, 31; Le Chatelier, l. c., 21, 557; Van't Hoff, Vorlesungen, 2. Aufl., 1901, I, p. 63.

Bei genügend starker Dissoziation ist schließlich der bislang allerdings noch nicht beobachtete Fall denkbar, daß der der Verbindung zukommende Teil der Schmelzkurve annähernd durch eine die beiden eutektischen Punkte e_1 und e_2 verbindende Gerade gegeben ist.

Ich stellte es mir nun zur Aufgabe, aus dem Grade der Abflachung des Maximums der Schmelzkurve den Grad der Dissoziation von Verbindungen, die unter innerem Zerfalle schmelzen, abzuleiten und diese Art der Bestimmung an einigen Beispielen zu zeigen.

Die den größeren Teil der unter innerem Zerfalle schmelzender Verbindungen ausmachenden Hydrate von Säuren und Salzen erwiesen sich als typische Beispiele deshalb weniger geeignet, weil die in solchen Fällen auftretende elektrolytische Dissoziation Komplikationen mit sich bringt. Ich wählte daher Stoffe aus, die nicht Wasser als eine Komponente enthalten. So erwies sich die bekannte Verbindung Phenol—Anilin als recht geeignetes Beispiel. Diese Verbindung war von Hübner[1] beschrieben worden und sie ist, wie die von Schreinemakers gegebene Gleichgewichtskurve von Gemengen von Phenol und Anilin[2] zeigt, in ihrer Schmelze in ihre Komponenten teilweise zerfallen.

Es seien nun an Hand dieses Beispieles die Überlegungen erörtert, die darauf führen, einen allgemeinen Schluß auf den Dissoziationsgrad einer solchen unter innerem Zerfalle schmelzenden Verbindung zu machen.

Wir machen zunächst die Annahme, daß die Verbindung Phenol—Anilin, die wir mit $\widehat{AB}$ bezeichnen wollen, in ihrer Schmelze zu 10% in ihre Komponenten Anilin *(A)* und Phenol *(B)* gespalten, also 90% undissoziierte Verbindung vorhanden ist.

Wie eingangs erwähnt, liegt ein Gleichgewicht zwischen undissoziierten und den dissoziierten Bestandteilen vor. Es ist:

$$x_1 . x_2 = k(100 - x_1),$$

---

[1] Lieb. Ann., *210*, 342 (1881).

[2] Zeitschr. für phys. Chemie, *29*, 581 (1899).

worin x_1 die Konzentration der Komponente A, x_2 der Komponente B und $(100-x_1)$ oder natürlich auch $(100-x_2)$ die des undissoziierten Anteiles der Verbindung $\widehat{AB}$ bedeutet.

Da wir zunächst annehmen, die Verbindung sei zu 10% in ihre Komponenten gespalten, so ist $x_1 = x_2 = 10$ und $(100-x_1) = 90$. Es ergibt sich dann die Konstante dieses Gleichgewichtes bei der Schmelztemperatur zu $\frac{100}{90} = 1{\cdot}11$.

Wir haben hier statt mit 100 Molen reinen Stoffes eigentlich nur mit 90 als Lösungsmittel wirkenden Molen zu tun, in denen 20 durch Dissoziation entstehende Mole schmelzpunkterniedrigend wirken. Rechnen wir dies auf 100 Mole reinen Lösungsmittels um, so ist der Schmelzpunkt der betreffenden Verbindung um $\frac{20.100}{110} \times \Delta^\circ = 18{\cdot}18\,\Delta^\circ$ niedriger, als er ihr zukäme, wenn sie nicht dissoziiert wäre, wobei Δ die aus der van't Hoff'schen Formel berechenbare Schmelzpunktserniedrigung beim Ersatze von 1 Mol in 100 Molen reinen Stoffes durch einen Fremdstoff bedeutet.

Um nicht durch weitläufigere Bemerkungen den Gang der Überlegungen zu durchkreuzen, wollen wir einstweilen annehmen, daß uns der Wert Δ der molekularen Schmelzpunktserniedrigung bekannt ist und über dessen Bestimmung erst im weiteren sprechen.

Setzen wir nun zu 100 Molen der Verbindung 6 Mole der einen Komponente, z. B. Anilin, so erhält man ein Gemenge von 94·34% Phenol—Anilin-Verbindung und 5·66% Anilin.

Zugleich tritt eine Depression des Schmelzpunktes ein, die jedoch nicht einer Änderung um 5·66 Mole entspricht, sondern ungleich kleiner ist, da ein Teil des Zusatzes dazu verwendet wird, um, dem Massenwirkungsgesetze gehorchend, undissoziierte Verbindung rückzubilden.

Es ist:

$$\underbrace{(x_1+6)}_{A}\underbrace{x_2}_{B} = 1{\cdot}11\underbrace{(100-x_2)}_{\widehat{AB}},$$

woraus sich ergibt:

$$x_2^2 + 7{\cdot}111\,x_2 = 111{\cdot}1$$

und

$$x_2 = 7{\cdot}57.$$

Von der undissoziierten Verbindung sind dann 92·43 Mole, von Stoff *A* 13·57, von Stoff *B* 7·57 Mole vorhanden, also 21·14 schmelzpunktserniedrigende Mole auf 92·43 Mole nicht dissoziierter Verbindung. Rechnet man diese Werte auf 100 Gesamtmole um, so ergibt sich eine Schmelzpunktserniedrigung von $\frac{21{\cdot}14}{113{\cdot}57} \cdot 100 . \Delta° = 18{\cdot}61 \Delta°$, die nur um weniges kleiner ist, als sie in der reinen Verbindung durch Schmelzen unter innerem Zerfalle bewirkt wird.

In der gleichen Weise kann man die Rechnung anstatt für Zusatz von 6 Molen für einen solchen von 12, 20, 35, 50 und mehr Molen durchführen und die auf solche Weise bewirkte Schmelzpunktserniedrigung berechnen.

Wir erhalten auf diese Weise der Reihe nach die Schmelzpunktserniedrigungen der reinen Verbindung, die durch das Schmelzen unter innerem Zerfalle bewirkt wird, und die Schmelzpunktserniedrigungen einer Reihe von Gemengen Phenol—Anilin-Verbindung und Anilin.

In der folgenden Tabelle I sind die Ergebnisse der Rechnungen mitgeteilt.

Für einen Dissoziationsgrad von 10%, der in der ersten Spalte unter $D = 10$ verzeichnet ist, und dem in der zweiten Spalte die Gleichgewichtskonstante k als 1·111 zur Seite steht, ist unter a die angenommene Anzahl a der zugesetzten Moleküle der einen Komponente zu 100 Moleküle Verbindung eingetragen. In der vierten Spalte x ist korrespondierend die Anzahl Mole der zweiten Komponente nach der Gleichgewichtsverschiebung angegeben. y bedeutet die Anzahl schmelzpunktserniedrigender Mole von 100 Gesamtmolen und ϑ die durch dieselben hervorgerufene Schmelzpunktsdepression unter der Annahme, daß, wie es bei der Verbindung Phenol—Anilin der Fall ist, pro Änderung um 1 Mol eine Schmelzpunktsänderung von 0·278° eintritt.

Trägt man nun die Zusammensetzung der durch Zusatz einer bestimmten Menge a der einen Komponente zur reinen Verbindung, deren Dissoziationsgrad zu bestimmen ist, als Abszissen eines Koordinatensystems auf, als entsprechende Ordinaten die aus dem Massenwirkungsgesetz und der zu

Tabelle I.

D	k	a	x	y	δ
5	0·2632	0	5·00	9·52	2·6
		2	4·14	9·68	2·7
		6	2·88	10·55	3·0
		12	1·86	13·81	3·8
		20	1·22	18·51	5·1
		35	0·73	26·87	7·5
		50	0·52	33·91	9·4
10	1·1111	0	10·00	18·18	5·0
		6	7·57	18·61	5·1
		12	5·87	20·14	5·6
		20	4·36	23·09	6·4
		35	2·83	29·51	8·2
		50	2·11	35·65	9·9
15	2·647	0	15·00	26·09	7·2
		2	14·11	26·03	7·2
		6	12·51	26·79	7·2
		12	10·51	26·96	7·5
		20	8·50	28·79	8·0
		35	5·94	33·27	9·2
		50	4·47	38·15	10·6
20	5·000	0	20·00	33·33	9·2
		6	17·53	32·23	9·2
		12	15·42	33·63	9·3
		20	13·10	35·03	9·6
		35	10·00	37·94	10·5
		50	7·95	41·74	11·6
25	8·333	0	25·00	40·00	11·1
		6	22·57	39·77	11·1
		12	20·45	39·92	11·1
		20	17·99	40·56	11·3
		35	14·43	42·74	11·9
		50	11·87	45·55	12·7
30	12·86	0	30·00	46·16	12·8
		6	27·65	45·88	12·7
		12	25·52	45·85	12·7
		20	23·04	46·21	12·8
		35	19·17	47·59	13·2
		50	16·37	49·72	13·8
35	18·85	0	35·00	51·85	14·4
		6	32·73	51·53	14·3
		12	30·64	51·30	14·3
		20	28·13	51·49	14·3
		35	24·16	52·38	14·5
		50	20·98	53·59	14·9
50	50·00	0	50·00	66·66	18·5
		6	48·05	66·30	18·4
		12	46·13	65·97	18·3
		20	43·90	65·48	18·2
		35	40·00	65·72	18·3
		50	36·00	66·03	18·3

1905 HOSPITAL

0·278° angenommenen molekularen Gefrierpunktserniedrigung berechneten, in der Tabelle unter δ eingetragenen Schmelzpunktserniedrigung der reinen Verbindung und der Gemenge auf, und zählen wir die Schmelzpunktserniedrigung in Graden von

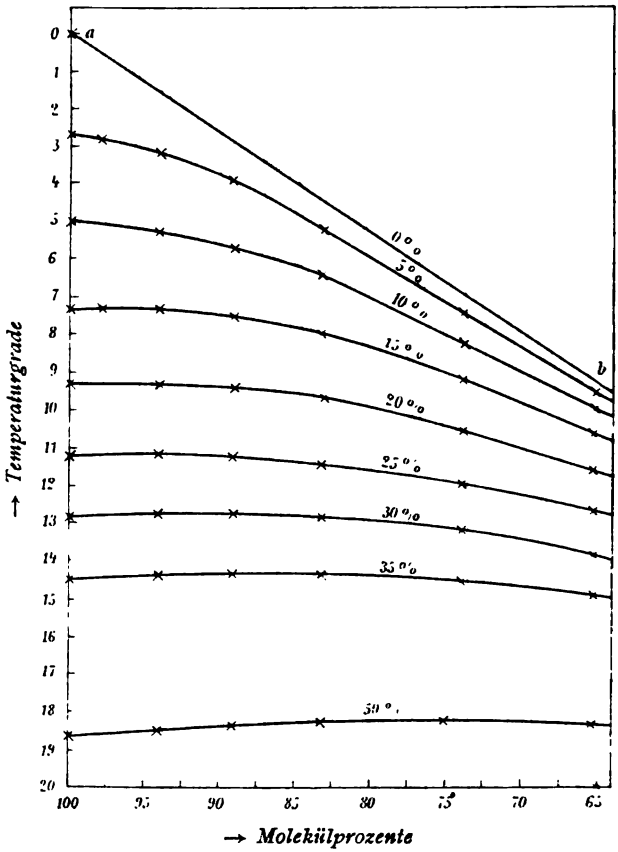


Fig. 2. Schmelzkurven dissoziierender Stoffe.

einem Punkte 0° aus, der der Verbindung zukäme, wenn sie undissoziiert schmelzen würde, also ihren theoretischen Schmelzpunkt vorstellt, so erhalten wir eine gegen die Abszissenachse schwach konkav gekrümmte Kurve, die die Schmelzkurve vorstellt, wenn die Verbindung zu 10% im Schmelzen dissoziiert wäre. Eine solche Kurve ist in Fig. 2 als mit 10% bezeichnet eingezeichnet.

In gleicher Weise kann man annehmen, die Verbindung sei zu 20% in ihre Komponenten gespalten und den gleichen Überlegungen folgend auch für diesen Dissoziationsgrad eine Schmelzkurve konstruieren. Sie ist in der Figur mit 20% bezeichnet. Die Gleichgewichtskonstante für diesen Zerfall berechnet sich nach:

$$20.20 = k.80,$$

woraus $k = 5{\cdot}000$ folgt; die Gleichgewichtsverschiebung erfolgt dann nach

$$(x+a).x = k(100-x),$$

worin $(x+a)$ die Anzahl Mole Anilin, x die von Phenol und $(100-x)$ die Konzentration undissoziierter Verbindung bedeutet.

Dieselben Überlegungen kann man für eine Reihe verschiedener Dissoziationsgrade anstellen und erhält so die diesen entsprechenden Schmelzkurven.

Nun kann man aber auch experimentell eine Kurve durch Zusatz von Anilin zu 100 Molprozenten der Verbindung Phenol—Anilin bestimmen, die die Abhängigkeit des Schmelzpunktes von der Änderung der Zusammensetzung eines Gemenges dieser beiden Stoffe vorstellt.

Ist diese Kurve im selben Maßstabe gezeichnet wie die früher theoretisch abgeleiteten, so kann man durch Vergleich sehen, mit welcher der theoretisch berechneten Kurven die experimentelle Kurve zur Deckung gebracht werden kann. Der Dissoziationsgrad, unter dessen Annahme erstere berechnet wurde, ist dann der der untersuchten Verbindung in der Schmelze.

In der Tabelle sind die Rechnungen für Dissoziationsgrade von 5, 10, 15, 20, 25, 35 und 50% durchgeführt und in der Fig. 1 die so berechneten Schmelzkurven eingezeichnet.

Für einen Dissoziationsgrad von 0% erhält man die Gerade ab, deren Neigung aus der van't Hoff'schen Formel berechnet wurde. In diesem Falle wirken die Komponenten in der gleichen normalen Weise schmelzpunkterniedrigend wie indifferente Stoffe, der van't Hoff'schen Formel gehorchend. Die Verbindung wäre in ihrer Schmelze nicht dissoziiert. Dieser

seltene Fall wurde von Stortenbecker an der Verbindung J—Cl beobachtet.[1]

Wie wir sehen, flachen sich die Kurven mit steigendem Dissoziationsgrad immer mehr ab, von einem solchen von etwa 20% an überkompensiert die durch Gleichgewichtverschiebung bewirkte Rückbildung der undissoziierten Verbindung die durch Zusatz der einen Komponente hervorgerufene Gefrierpunkterniedrigung; es tritt der für den ersten Moment paradox erscheinende Fall ein, daß Zusatz von Fremdstoffen den Schmelzpunkt eines reinen Stoffes erhöht, ohne daß wir es mit der Bildung isomorpher Mischungen[2] zu tun haben.

Bei einem Dissoziationsgrad von 50% ist dieser Anstieg ganz deutlich in der Zeichnung zu sehen. Praktisch sind derartige Fälle meines Wissens nach nicht realisiert, doch dürfte sie Beischaffung eines umfangreichen, genau durchforschten Tatsachenmaterials möglicherweise zeitigen.

Hat man nun durch Aufnahme eines binären Schmelzdiagramms die Existenz einer neuen dissoziierenden Verbindung aufgefunden, so kann man dasselbe zur Bestimmung des Dissoziationsgrades leicht in zwei Teile zerlegen. In denselben sind als Grenzordinaten nicht die Schmelztemperaturen von je 100 Molen der beiden Komponenten zu verwenden, sondern als deren eine die Schmelztemperatur von 100 Molen der Verbindung, als deren andere die Schmelztemperatur von 100 Molen einer der beiden Komponenten.

Durch Vergleich beziehungsweise Extrapolation der so experimentell bestimmten Schmelzkurve mit den auf oben angegebene Weise theoretisch berechneten Kurven kann man den Dissoziationsgrad der Verbindung innerhalb einer Fehlergrenze von 1% ermitteln.

Wie im experimentellen Teile gezeigt werden wird, ergab sich auf diesem Wege der Dissoziationsgrad der Verbindung Anilin—Phenol zu 20%, der der Verbindung Pikrinsäure—Phenol zu 27%.

---

[1] Stortenbecker, Zeitschr. für phys. Chemie, *10*, 193 (1892).

[2] Küster F. W., Zeitschr. für phys. Chemie, *5*, 601 (1890) und *8*, 577 (1891).

Die Durchführung dieser Methode ist jedoch nur mit der Kenntnis des Wertes Δ der molekularen Schmelzpunkterniedrigung möglich, die wir einstweilen, um den Gang der Erörterungen nicht zu unterbrechen, vorausgesetzt hatten.

Nun sei der Weg erörtert, auf dem wir die Größe von Δ erfahren können. Ich ging hiebei von der Voraussetzung aus, daß Zusatz von indifferenten Stoffen, d. i. solchen, die sich an dem Gleichgewichte nicht beteiligen, den Dissoziationsgrad der Verbindung im Schmelzen weiter nicht beeinflussen würden und setzte behufs Ermittlung des Wertes von Δ derartige Stoffe zur reinen, unter teilweisem inneren Zerfalle schmelzenden Verbindung und bestimmte die auf diese Weise entstandene Schmelzpunktdepression. Einerseits wirken dann die durch teilweisen Zerfall der Verbindung in ihre Komponenten entstehenden Mole, anderseits die des zugesetzten indifferenten Stoffes schmelzpunkterniedrigend. Es liegt also hier derselbe Fall vor, als ob zu einem Stoffe, der im Schmelzen nicht dissoziiert, nacheinander Mole verschiedener Stoffe zugesetzt würden und man aus der Schmelzpunkterniedrigung durch den zweiten oder dritten Stoff in dem Gemenge der reinen Substanz und eines beziehungsweise zweier Zusätze die molekulare Schmelzpunkterniedrigung Δ berechnen wollte. Da es hier ja nur auf die Zahl der Mole und nicht auf deren Natur ankommt, müßten die Werte für Δ dieselben sein, ob sie aus dem Zusatze des ersten oder eines der andern Stoffe abgeleitet werden.

Dies gilt jedoch nur angenähert; mit höheren Konzentrationen nimmt der Wert für Δ allmählich zu, wie dies bereits von Abegg gelegentlich Untersuchungen, die auf einem ganz andern Gebiete lagen, beobachtet und durch Molekularattraktion erklärt wurde.[1]

Gleichwohl müßte man jedoch durch Zusatz indifferenter Stoffe die molekulare Schmelzpunkterniedrigung der undissoziierten Verbindung mit einer für die Konstruktion der Kurven genügenden Genauigkeit erhalten, falls nicht, wie

[1] Abegg, Zeitschr. für phys. Chemie, *11*, 257 (1893) und *15*, 209 (1894).

beobachtet wurde, eine andere Komplikation einträte. Es ergab sich nämlich, daß verschiedene, und zwar stets am Gleichgewicht unbeteiligte Stoffe verschiedene molekulare Schmelzpunkterniedrigungen hervorrufen, ein Umstand, der der Größenunterschiede der Abweichungen halber keinesfalls in der verschiedenen Molekularattraktion der verschiedenen Stoffe seinen Grund haben kann.

Diese Abweichungen von der Forderung der Theorie sind dadurch zu erklären, daß die zugesetzten Stoffe überraschenderweise schon in ihren geringen Konzentrationen den Dissoziationsgrad der reinen Verbindung in ihrer Schmelze beeinflussen und je nach ihrer Natur mehr oder weniger erhöhen. Mit steigendem Zusatze dieser indifferenten Stoffe, die wir gewissermaßen als dissoziierendes Lösungsmittel[1] aufzufassen haben, entstehen durch einen weitergehenden Zerfall der im Schmelzen dissoziierenden Verbindung stets eine größere Anzahl schmelzpunkterniedrigender Mole als der Menge des zugesetzten Stoffes entspricht. Und zwar wirken so viele Mole mehr schmelzpunkterniedrigend, die nicht in Rechnung gezogen werden, als dem Unterschiede des Dissoziationsgrades der reinen 100prozentigen Verbindung im Schmelzen und dem durch Zusatz von Fremdstoffen erhöhten Dissoziationsgrad entspricht.

Die Größe der Änderung des Dissoziationsgrades mit dem Zusatze der Fremdstoffe ist unbekannt und kann daher nicht in Rechnung gezogen werden. Sie kommt aber dadurch zum Ausdrucke, daß verschiedene indifferente Stoffe zwar eine verschiedene, aber stets höhere Schmelzpunkterniedrigung geben, als dem Werte der Erniedrigung in der nicht dissoziierten Verbindung entspräche. Je größer die dissoziierende Kraft dieser Zusätze ist, desto stärker sind die Abweichungen und es scheint, daß diese mit der Größe der Dielektrizitätskonstante des zugesetzten Stoffes zunimmt. Um daher den Wert der molekularen Schmelzpunkterniedrigung zu ermitteln, muß man den von van't Hoff angegebenen Weg betreten und die molekulare

[1] Der Fall liegt ähnlich, wenn wir zu einer gesättigten Salzlösung Wasser zufügen. Es wird hiedurch der Dissoziationsgrad der Salzlösung erhöht.

Schmelzwärme λ der betreffenden Verbindung experimentell bestimmen und Δ daraus nach

$$\Delta = \frac{RT^2}{100\lambda}$$

berechnen. Die Annahme, die dabei gemacht werden mußte und der Wirklichkeit auch ziemlich nahe kommen dürfte, ist die, die Verbindung im festen kristallisierten Zustand als praktisch undissoziiert anzusehen. Für die als Beispiel gewählte Verbindung Phenol—Anilin ergab sich aus der Schmelzwärme für $\Delta = 0{\cdot}278°$. Mit der Kenntnis dieses Wertes, den wir einstweilen früher als bekannt angenommen hatten, kann man dann an die Bestimmung des Dissoziationsgrades in der erörterten Weise gehen.

Hat man es jedoch mit einer Verbindung zu tun, die sich aus 1 Mol der einen Komponente A und 2 Molen des Stoffes B zusammensetzt, von der also 1 Mol dementsprechend im Schmelzen in 3 Mole zerfällt, kann man dieselben Überlegungen anwenden wie in dem eben besprochenen Falle, wo wir es mit Verbindungen zu tun hatten, welche sich aus je 1 Mol ihrer Komponenten zusammensetzen. Die Gleichgewichtskonstante k des Zerfalles in die Komponenten ist dann nach der Gleichung

$$\underset{A}{x}.\underset{B}{x^2} = k\underset{AB}{(100-x)}$$

zu berechnen. Setzt man die Komponenten zu der reinen Verbindung, so wird die dem Massenwirkungsgesetze folgende Gleichgewichtsverschiebung nach zwei Gleichungen vor sich gehen, je nachdem man den Stoff A oder den Stoff B zusetzt.

Für Zusatz von a Molen von A gilt:

$$(x+a)x^2 = k.(100-x),$$

setzt man a Mole von B zu, so gilt:

$$x(x^2+a) = k(100-x).$$

Durch Auflösung einer dieser Gleichungen für eine Reihe von k und a erfährt man auf gleiche Weise wie bei den in zwei

Mole zerfallenden Verbindungen die Zahl der undissozierten, als Lösungsmittel und die als Fremdstoffe schmelzpunkterniedrigend wirkenden Mole.

Kennt man den Wert der molekularen Schmelzpunkterniedrigung, so sind die Daten zur Konstruktion von Schmelzkurven für verschiedene Dissoziationsgrade gegeben.

Durch Vergleich derselben mit der experimentell gefundenen Kurve läßt sich auch hier der Dissoziationsgrad der untersuchten Verbindung ermitteln. Als Beispiel für diesen Fall wählte ich die Verbindung Nitrosodimethylanilin—Anilin, die sich aus zwei Molekülen Nitrosodimethylanilin und einem Molekül Anilin zusammensetzt, und ermittelte den Dissoziationsgrad derselben zu 15%. Die hier dargelegten Erwägungen gelten für binäre Verbindungen der verschiedenartigsten Zusammensetzung. Ganz allgemein kann man sagen:

Zerfällt eine Verbindung in ihrer Schmelze in n Moleküle der einen Komponente *(A)* und m Moleküle der andern *(B)*, so ergibt sich die Gleichgewichtkonstante dieses Zerfalles nach

$$x^{n+m} = k(100-x).$$

Die Gleichgewichtsverschiebung durch a Molen der Komponente A geht nach

$$(x^n+a)x^m = k(100-x),$$

beim Zusatze der Komponente B nach

$$x^n(x^m+a) = k(100-x)$$

vor sich.

Diese Gleichungen geben in ganz analoger Weise bei der Auflösung nach x die Zahl der schmelzpunkterniedrigenden Mole und die Menge undissoziierter Verbindung.

So ließe sich der Dissoziationsgrad von binären additionellen Verbindungen, die sich aus 4, 5, 6 und mehr Molekülen zusammensetzen, ermitteln. Doch bietet bei komplizierter zusammengesetzten Verbindungen die Auflösung der sich hiebei ergebenden Gleichungen wesentliche rechnerische Schwierigkeiten.

II. Experimenteller Teil.

1. Verlauf der Schmelzkurven beim Zusatze von Molen verschiedener Stoffe zu einem reinen Stoffe.

Wie bereits im theoretischen Teil erwähnt wurde, wäre es am einfachsten, die molekulare Schmelzpunktsdepression von im Schmelzen dissoziierenden Stoffen durch Zusatz von indifferenten, an dem durch die Dissoziation bedingten Gleichgewichte sich nicht beteiligenden Stoffen zu ermitteln. Eine im Schmelzen dissoziierende Verbindung ist aufzufassen als ein Stoff, dessen Schmelzpunkt — nennen wir ihn »theoretischen Schmelzpunkt« — bereits durch Zusatz einiger fremder Mole der Komponenten, in die er sich spaltet, erniedrigt wurde. Die Größe dieser Erniedrigung kennt man natürlich nicht, sie läßt sich aber aus der durch Zusatz eines indifferenten Stoffes hervorgerufenen Schmelzpunktsdepression ableiten.

Nach dem Rault'schen Gesetz ist für letztere nur die Zahl und nicht die Natur der ersetzten Mole ausschlaggebend.

Man müßte deshalb die gleiche molekulare Schmelzpunkterniedrigung erhalten, sowohl durch Zusatz eines Fremdstoffes zum reinen Stoffe, den man als Lösungsmittel ansehen muß, als auch durch Zusatz eines zweiten Fremdstoffes zu dem so erhaltenen Gemenge, als auch eines dritten Stoffes zu der Mischung der drei Stoffe. Die thermodynamische Voraussetzung ist hiebei natürlich die, daß stets nur Eis des reinen Lösungsmittels sich ausscheidet, ein Fall, der ja beim Erstarren von solchen in Schmelzen dissoziierenden Stoffen realisiert ist.

Abegg[1] hatte jedoch gefunden, daß der osmotische Druck und damit die Gefrierpunktdepression in Gemischen zweier gelöster Stoffe größer ist als die Summe der osmotischen Drucke der beiden Komponenten einzeln in gleicher Konzentration. Die molekulare osmotische Arbeit $\frac{\pi}{n}$ kann aus einer der van der Waal'schen Zustandsgleichung analogen Gleichung abgeleitet werden zu:

$$\frac{\pi}{n} = A + Bn,$$

[1] Abegg, Zeitschr. für phys. Chemie, *11*, 287 (1893) und *15*, 209 (1894).

worin A für alle gelösten Körper gleich ist, der Koeffizient B jedoch, der eine algebraische Summe aus der Anziehung von Gelöstem und Lösungsmittel einerseits und der Anziehung von Gelöstem untereinander anderseits darstellt, für jeden Körper einen andern Wert hat.

So erklärt es sich, daß Zusatz verschiedener Stoffe zu gleicher Zeit, wie auch ich beobachtete, in der Regel eine etwas größere molekulare Schmelzpunktdepression bewirkt als jeder der gelösten Stoffe für sich.

Es fragt sich nun, ob diese durch Molekularattraktion bewirkten Abweichungen vom Rault'schen Gesetz auch bei geringeren Konzentrationen der zugesetzten Stoffe und für die zur Konstruktion der Kurven in Betracht kommenden Genauigkeit in Betracht zu ziehen wären. Zur Prüfung des obgenannten Verhaltens setze ich zu einem reinen Stoffe wechselnde Mengen eines Fremdstoffes und zu jedem dieser Gemenge einen dritten Stoff.

Als reines Lösungsmittel diente frisch sublimiertes Naphthalin, dem durch Umkristallisieren gereinigtes *o*-Nitrophenol in wechselnden Mengen zugesetzt wurde. Zu jeder dieser Mischungen setzte ich frisch destilliertes Nitrobenzol in kleinen Portionen allmählich zu.

Von jeder der so erhaltenen Mischungen bestimmte ich die Schmelztemperatur mit einem in $^1/_{10}°$ geteilten Thermometer, auf dem sich die Hundertstel noch schätzen ließen.

Da sämtliche in der vorliegenden Arbeit bestimmten Schmelzpunkte nach dem gleichen Verfahren ermittelt wurden, sei an dieser Stelle ein- für allemal die Methode der Schmelzpunktbestimmung mitgeteilt.

Die in einem Beckmann'schen Gefrierpunktgefäß befindliche Mischung wurde unter stetem Rühren allmählich angewärmt, bis eine klare Lösung eingetreten war, und die Temperatur, bei der dies eintrat, notiert. Sodann erwärmte ich das Gefäß einige Grade über den Schmelzpunkt und brachte die Schmelze in einem Luftmantel, der eine wenige Grade tiefere Temperatur hatte, unter stetem Rühren, eventuell durch Einimpfen von Kristallen, zum Erstarren.

Die Mitteltemperatur aus einigen solchen wechselseitigen Bestimmungen der Erstarrungs- und Schmelztemperatur nahm ich als Gleichgewichtstemperatur, als eigentliche Schmelztemperatur an. Die einzelnen Bestimmungen stimmten innerhalb 2 bis 3 Zehntelgraden überein.

Nachstehende Tabelle gibt die Versuchsergebnisse der Bestimmung der Schmelzpunkte in Gemengen dreier Stoffe wieder.

Tabelle 2.

Menge Naphthalin in Gramm	Menge *o*-Nitrophenol in Gramm	Menge Nitrobenzol in Gramm	Gewichtsprozente Naphthalin	Gewichtsprozente Nitrophenol	Molekülprozente Naphthalin	Schmelzpunkt	Molare Gefrierpunktserniedrigung	Molekulare Gefrierpunktserniedrigung, berechnet aus der Schmelzwärme
14·250	0·000	0·000	100·0	0·0	100·0	80·65	—	
»	0·7500	0·000	95·0	5·0	95·4	78·06	0·57	
»	»	0·888	89·0	4·7	89·1	74·60	0·56	
»	»	3·042	77·2	4·1	76·8	67·0	0·59	
»	»	5·481	67·4	3·5	66·5	59·5	0·63	
»	»	6·509	66·3	3·5	65·7	59·0	0·63	
13·500	1·500	0·000	90·0	0·0	90·7	75·4	0·57	
»	»	0·605	86·5	9·6	87·0	73·5	0·55	
»	»	0·952	84·6	9·4	85·0	72·5	0·54	
»	»	1·928	79·7	8·9	79·9	69·2	0·57	
»	»	2·257	78·2	8·7	78·3	68·4	0·57	
»	»	2·909	75·4	8·4	75·5	66·6	0·60	0·55
»	»	3·164	74·3	8·3	74·3	65·3	0·60	
12·000	3·000	0·000	80·0	0·0	81·3	70·5	0·54	
»	»	0·838	75·8	18·9	76·7	67·5	0·56	
»	»	1·195	74·1	18·5	74·9	66·0	0·58	
»	»	2·477	68·7	17·2	69·3	62·7	0·59	
»	»	3·869	63·6	15·9	63·9	58·7	0·61	
»	»	3·503	64·9	16·2	65·2	59·0	0·62	
10·500	4·500	0·000	70·0	0·0	71·7	64·5	0·57	
»	»	1·212	64·8	27·8	66·1	60·6	0·59	
»	»	2·141	61·3	26·2	62·2	57·7	0·61	
»	»	4·456	54·0	23·1	54·5	51·5	0·64	

Es ergibt sich deutlich, daß die in der vorletzten Spalte eingetragenen Werte der molekularen Schmelzpunktserniedrigung sich bei geringeren Mengen von Zusätzen dem theoretischen, in der letzten Spalte angegebenen Werte nähern und erst bei höherer Konzentration allmählich größer werden.

Das gleiche Resultat ergeben die Schmelzpunktsbestimmungen von Gemengen Phenol und Nitrophenol, dem Nitrobenzol als dritter Stoff zugesetzt wurde.

Tabelle 3.

Menge Phenol in Gramm	Menge *o*-Nitrophenol in Gramm	Menge Nitrobenzol in Gramm	Gewichtsprozente Phenol	Gewichtsprozente Nitrophenol	Molekülprozente Phenol	Schmelzpunkt	Molare Gefrierpunktserniedrigung Δ	Molekulare Gefrierpunktserniedrigung ber.
75·000	0·000	0·000	100·0	0·0	100·0	40·73	—	—
»	5·000	0·000	75·0	25·0	81·6	24·6	0·88	
»	»	0·654	72·6	24·2	79·5	22·6	0·88	0·84
»	»	2·036	68·1	22·7	75·2	18·3	0·90	
»	»	4·559	61·1	20·8	68·9	11·6	0·94	

Ein deutliches Bild der vorliegenden Verhältnisse gibt nachstehendes Diagramm (Fig. 3).

Als Abszissen sind die Molekülprozente Naphthalin, als Ordinaten die Schmelztemperaturen eingetragen. Die mit einem Kreuz + eingezeichneten Punkte sind Schmelzpunkte von Gemengen Naphthalin und Nitrophenol allein, die mit einem Punkte . bezeichneten solche von Gemengen dieser beiden Stoffe und Nitrobenzol.

Man sieht, daß bis etwa 80 Molprozente die Werte für Δ die gleichen sind, ob ein oder zwei Stoffe zugesetzt wurden. Erst bei höheren Konzentrationen machen sich die Abweichungen allmählich und auch dann in nicht allzu starkem Maße bemerkbar.

Setzt man also zu einer im Schmelzen dissoziierenden Verbindung indifferente Stoffe zu, so würde ihr Schmelzpunkt in gleicher Weise herabgesetzt, als ob die Verbindung undissoziiert schmelzen würde und könnte man so den Wert der

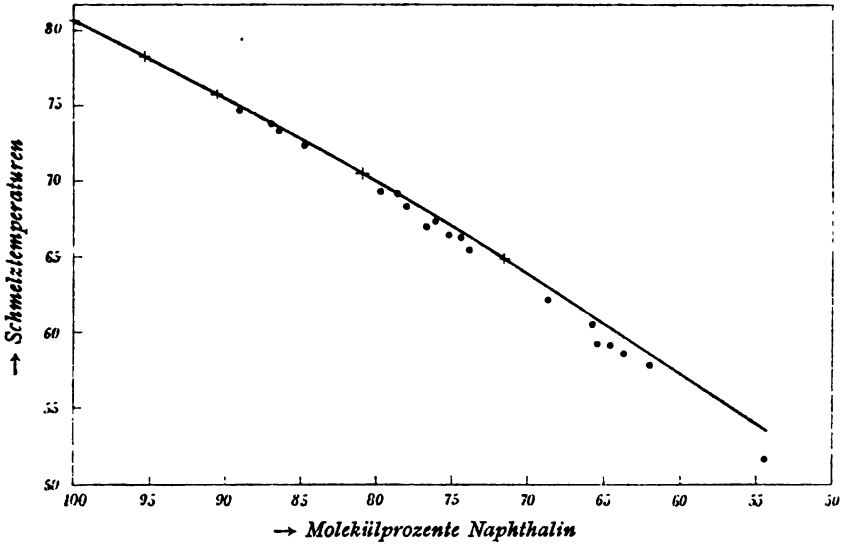


Fig. 3.

molekularen Schmelzpunktserniedrigung ermitteln. Damit wären alle Daten zur Bestimmung des Dissoziationsgrades gegeben. Es treten jedoch, wie wir im folgenden sehen werden, Komplikationen ein, die uns zwingen, den Wert Δ der molekularen Gefrierpunktserniedrigung auf einem andern Wege zu bestimmen.

2. Zusatz von indifferenten Stoffen zu im Schmelzen dissoziierenden Verbindungen.

a) Verbindung Anilin—Phenol.

Diese Verbindung wurde zuerst von Hübner,[1] Dale und Schorlemmer[2] sowie von Dyson[3] und Mylius[4] beschrieben.

[1] Lieb. Ann., *210*, 342 (1881).
[2] Lieb. Ann., *217*, 387 (1883).
[3] Journ. of the chem. soc., *43*, 466 (1883).
[4] Ber., *19*, 1002 (1886).

Schreinemakers[1] und genauer Lidbury[2] beobachteten die Existenz einer solchen Verbindung entsprechend bei der Bestimmung des Lösungsgleichgewichtes von Gemengen von Phenol und Anilin, bei einer Zusammensetzung von 50 Molprozenten ein Maximum der Schmelzkurve. Dasselbe ist deutlich abgeflacht und zeigt daher an, daß die Verbindung im Schmelzen teilweise in ihre Komponenten zerfällt.

Durch Zusammenschmelzen von Anilin und Phenol in molekularen Verhältnissen stellte ich mir eine größere Menge dieser Verbindung her. Sie zeigte in Übereinstimmung mit den Angaben der genannten Autoren einen Schmelzpunkt von 31·0°.

Von dieser Verbindung wurden stets je 8 bis 20 *g* in ein Beckmann'sches Gefriergefäß gebracht, das mit einem doppelt durchbohrten Stopfen, der Thermometer und Rührer trug, geschlossen war. Durch den seitlichen Ansatz wurde allmählich in kleinen Portionen Anilin, beziehungsweise ein indifferenter Stoff zugesetzt und nach jedesmaligem Zusatze der Schmelzpunkt bestimmt. Die Methode der Schmelzpunktsbestimmung war wie auch bei sämtlichen weiteren Bestimmungen die im vorhergehenden Abschnitte beschriebene. Nur diente zur Temperaturablesung ein in ganze Grade geteiltes Thermometer, das die Schätzung von Zehntelgraden eben noch gestattete.

Eine größere Genauigkeit ist für die Aufnahme und Konstruktion von Schmelzdiagrammen zwecklos, zumal Überkaltungserscheinungen leicht Fehler einer höheren Größenordnung bedingen können.

An dieser Stelle sei auch bemerkt, daß die Verluste, die durch Verdampfen der Substanz in dem ja nach Möglichkeit verschlossenen Gefäße eintreten, derartige sind, daß sie Konzentrationsänderungen, die höchstens erst in der zweiten Dezimale der Molenbrüche bemerkbar sind, hervorrufen, wie ich mich durch Versuche überzeugte, für die hier geforderten Zwecke also belanglos und zu vernachlässigen sind.

---

[1] Zeitschr. für phys. Chemie, *29*, 581 (1899).

[2] Ibid., *39*, 453 (1902).

Im folgenden seien die Versuchsergebnisse der Schmelzpunktsbestimmungen für Zusätze von Anilin einerseits, einer Reihe indifferenter Stoffe anderseits zur Verbindung Anilin—Phenol mitgeteilt.

Tabelle 3.

a) **Zusatz von Anilin zur Phenol—Anilin-Verbindung.**

Menge der Phenol—Anilin-Verbindung: 14·1744 *g*.

Zusatz von Anilin	Gewichtsprozente Phenol	Molekülprozente Phenol	Schmelzpunkt
0·000	50·2	50·0	31·0
1·048	46·9	46·6	30·8
2·502	42·3	42·3	29·8
5·006	38·0	37·8	27·7
6·253	34·9	34·7	25·9
8·509	31·4	31·2	23·5
11·451	27·8	27·6	20·0
16·657	23·1	22·9	15·2

b) **Zusatz von Äthylalkohol zur Phenol—Anilin-Verbindung.**

Menge der Phenol—Anilin-Verbindung: 12·775 *g*.

Zusatz von Äthylalkohol	Gewichtsprozente Phenol	Gewichtsprozente Anilin	Molekülprozente Phenol	Schmelzpunkt
0·000	50·2	48·8	50·0	31·0
0·839	47·2	46·7	44·1	23·0
2·848	41·1	40·7	34·4	10·0
4·640	36·9	36·5	28·8	1·0

c) Zusatz von Nitrobenzol zur Phenol—Anilin-Verbindung.

α) Menge der Phenol—Anilin-Verbindung: 7·251 *g*.

Zusatz von Nitrobenzol	Gewichtsprozente Phenol	Gewichtsprozente Nitrobenzol	Molekülprozente Phenol	Schmelzpunkt
2·396	37·8	24·8	39·9	19·0
4·230	31·7	36·8	34·6	13·2
7·829	24·2	51·8	27·4	4·0
14·819	16·5	67·0	19·6	—11·0
20·699	13·0	74·0	15·7	—12·0
25·696	11·1	78·0	13·5	— 9·5
32·672	9·14	81·9	11·3	— 7·0
39·833	7·7	84·5	9·6	— 5·8

β) Menge der Phenol—Anilin-Verbindung: 8·280 *g*.

Zusatz von Nitrobenzol	Gewichtsprozente Phenol	Gewichtsprozente Nitrobenzol	Molekülprozente Phenol	Schmelzpunkt
0·776	45·8	8·57	46·6	28·0
3·379	35·7	29·0	38·3	17·5
6·284	28·6	43·1	31·8	9·5

d) Zusatz von Benzol zur Phenol—Anilin-Verbindung.

Menge der Phenol—Anilin-Verbindung: 8·914 *g*.

Zusatz von Benzol	Gewichtsprozente Phenol	Gewichtsprozente Benzol	Molekülprozente Phenol	Schmelzpunkt
1·275	44·0	12·5	42·8	24·0
3·073	37·4	25·6	35·6	16·5
6·935	28·3	43·7	26·2	7·0

e) Zusatz von *o*-Nitrophenol zur Phenol—Anilin-Verbindung.

Menge der Phenol—Anilin-Verbindung: 13·612 *g*.

Zusatz von *o*-Nitrophenol	Gewichtsprozente Phenol	Gewichtsprozente *o*-Nitrophenol	Molekülprozente Phenol	Schmelzpunkt
0·497	48·5	3·5	48·8	30·0
1·350	45·7	9·0	46·8	28·0
2·398	42·7	15·0	44·7	26·0
3·911	39·0	22·3	41·9	22·5
6·187	34·5	31·2	38·2	18·0
8·513	30·9	38·5	35·1	15·0
10·256	28·5	43·0	33·1	13·0

f) Zusatz von Nitrotoluol zur Phenol—Anilin-Verbindung.

Menge der Phenol—Anilin-Verbindung: 12·698 *g*.

Zusatz von Nitrotoluol	Gewichtsprozente Phenol	Gewichtsprozente Nitrotoluol	Molekülprozente Phenol	Schmelzpunkt
0·409	48·6	3·1	48·9	30·0
1·402	45·3	9·9	46·4	28·0
2·839	41·1	18·3	43·4	24·0
5·113	35·8	28·7	39·2	20·0
8·095	30·7	38·9	34·8	15·0
11·514	26·4	47·5	30·85	16·0

g) Zusatz von Naphthalin zur Phenol—Anilin-Verbindung.

Menge der Phenol—Anilin-Verbindung: 9·187 *g*.

Zusatz von Naphthalin	Gewichtsprozente Phenol	Gewichtsprozente Naphthalin	Molekülprozente Phenol	Schmelzpunkt
1·371	43·7	13·0	45·1	26·0
2·431	39·7	20·9	41·9	29·0

h) Zusatz von Toluol zur Verbindung Phenol—Anilin.

Menge der Verbindung Phenol—Anilin: 8·418 *g*.

Zusatz von Toluol	Gewichtsprozente Phenol	Gewichtsprozente Toluol	Molekülprozente Phenol	Schmelzpunkt
0·458	47·7	5·16	47·4	29·0
1·936	40·9	18·7	40·5	22·5
3·272	36·2	28·0	35·8	18·5
5·222	31·0	38·3	30·6	14·0
8·628	24·27	50·6	24·4	9·0

i) Zusatz von Amylalkohol zur Verbindung Phenol—Anilin.

Menge der Verbindung Phenol—Anilin: 8·154 *g*.

Zusatz von Amylalkohol	Gewichtsprozente Phenol	Gewichtsprozente Amylalkohol	Molekülprozente Phenol	Schmelzpunkt
0·771	45·9	8·6	45·4	25·0
1·905	40·6	18·9	40·6	17·5
4·378	32·8	35·0	32·8	7·8
5·633	29·7	40·8	29·7	3·5
8·477	24·7	50·9	24·7	— 6·0
11·569	20·8	58·8	20·8	—13·0
13·988	18·5	63·3	18·5	—16·0

k) Zusatz von *m*-Xylol zur Anilin—Phenol-Verbindung.

Menge der Phenol—Anilin-Verbindung: 13·983 *g*.

Zusatz von *m*-Xylol	Gewichtsprozente Phenol	Gewichtsprozente Anilin	Molekülprozente Phenol	Schmelzpunkt
1·749	44·7	44·2	45·0	25·2
4·854	37·3	36·9	38·3	20·0
8·663	31·0	30·7	32·3	16·0
12·220	26·8	26·6	28·2	12·5

Nachstehendes Diagramm gibt ein anschauliches Bild der Versuchsergebnisse.

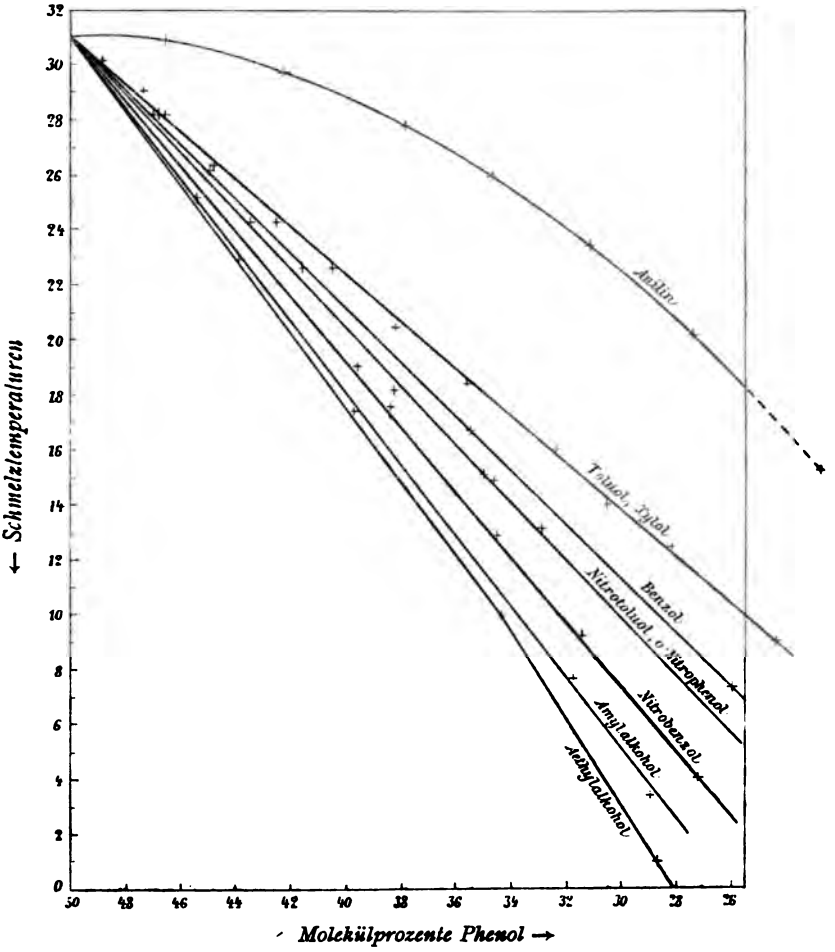


Fig. 4. Zusätze von Anilin und indifferenter Stoffe zur Verbindung Anilin—Phenol.

Wie wir sehen, bewirken die indifferenten Stoffe eine regelmäßige Schmelzpunktserniedrigung, sie ist aber nicht, wie zu erwarten war, für eine gleiche Anzahl Mole verschiedener Stoffe die gleiche. Je ein Mol verschiedener Stoffe erniedrigt den Schmelzpunkt um einen andern Betrag und liegen diese

Unterschiede weit außerhalb der Fehlergrenze. Bemerkenswert ist die Tatsache, daß Stoffe mit höherer Dielektrizitätskonstante den Schmelzpunkt bedeutend stärker erniedrigen als solche mit niedrigerer Dielektrizitätskonstante.

Zugesetzter Stoff	Dielektrizitäts-konstante	Schmelz-punkts-erniedrigung pro 20 Mole
Xylol	2·2	14·5
Toluol	2·3	14·5
Benzol	2·3	19·0
Amylalkohol ...	15·9	24·5
Äthylalkohol ...	25·0	26·5°

Die Erklärung dieser Erscheinung läßt sich dahin abgeben, daß die zugesetzten Stoffe, als Lösungsmittel wirkend, die ohnedies im reinen Zustand in der Schmelze zerfallende Verbindung weitergehend dissoziieren. Hiedurch wird die Zahl der schmelzpunktserniedrigenden Mole vergrößert und die Schmelzpunktserniedrigung wird größer, als sich theoretisch erwarten läßt.

Die Tatsache, daß additionelle Verbindungen in Lösungsmitteln zerfallen, ist von Behrend bei alkoholischen Lösungen der Verbindung Pikrinsäure—Anthracen,[1] von Kurilow an wässerigen Lösungen von der Verbindung Pikrinsäure—Naphthol[2] beobachtet worden.

Eine nach Landsberger ausgeführte Molekulargewichtsbestimmung zeigte, daß die Verbindung Anilin—Phenol bei der Temperatur des siedenden Äthylalkohols in einer Verdünnung von zirka 4% nahezu vollständig in ihre Komponenten gespalten ist:

0·525 *g* Substanz gaben in 14 cm^3 Alkohol vom spezifischen Gewichte 0·78 eine Siedepunktserhöhung von 0·60°. Hieraus ergibt sich unter der Annahme der Konstante für

[1] Zeitschr. für phys. Chemie, *10*, 265 (1892) und *15*, 183 (1894).

[2] Zeitschr. für phys. Chemie, *23*, 90 (1897).

Alkohol $c = 11{\cdot}5$, das Molekulargewicht zu $94{\cdot}8$, während der theoretische Wert $187{\cdot}1$ beträgt.

Der Dissoziationsgrad für die gegebenen Bedingungen ist dann $1{\cdot}03$.

Nun ist aber die dissoziierende Kraft der als Lösungsmittel wirkenden Stoffe verschieden und dementsprechend auch die Zahl der schmelzpunktserniedrigenden Mole, die durch diese zweite Art von Dissoziation, nennen wir sie Lösungsdissoziation, entstanden sind. Es wird deshalb die molekulare Schmelzpunktserniedrigung beim Zusatze verschiedener Stoffe verschieden sein, und zwar bei solchen mit größerem Dissoziationsvermögen größer, bei solchen mit kleinerem Dissoziationsvermögen kleiner.

Die oben erwähnte Tatsache, daß von den zugesetzten indifferenten Stoffen solche mit niedriger Dielektrizitätskonstante eine geringere Gefrierpunktserniedrigung geben als solche mit höherer Dielektrizitätskonstante, zeigt, daß auch bei dieser Art von Dissoziation das Dissoziationsvermögen in ähnlicher Weise mit steigender Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels zunimmt, wie dies bei der elektrolytischen Dissoziation der Fall ist.

Weiter anzustellende Untersuchungen, die jedoch außerhalb des Rahmens der vorliegenden Arbeit stehen, sollen die Richtigkeit dieser Vermutungen prüfen. Zunächst aber untersuchte ich, ob sich beim Zusatz indifferenter Stoffe zu andern derartigen additionellen Verbindungen die gleichen Verhältnisse ergeben würden.

b) Verbindung Phenol—Pikrinsäure.

Von Gödike[1] wurde eine Verbindung von 2 Molekülen Pikrinsäure und 1 Molekül Phenol vom Schmelzpunkte 53° beschrieben. Die Aufnahme der Schmelzkurve von wechselnden Gemengen Phenol und Pikrinsäure müßte denn auch die Existenz einer solchen Verbindung erweisen.

---

[1] Ber. der deutschen chem. Gesellsch., *26*, 3043 (1893).

Tabelle 4.

Lösungsgleichgewicht von Phenol und Pikrinsäure.

a) Zusatz von Phenol zu Pikrinsäure.

Menge Pikrinsäure: 13·625 *g*.

Zusatz von Phenol	Gewichts-prozente Pikrinsäure	Molekül-prozente Pikrinsäure	Schmelzpunkt
0·000	100·0	100·0	122·5
0·637	95·8	90·6	111·5
1·489	90·1	79·0	101·5
3·013	88·0	65·2	87·0
2·526	79·5	61·5	83·0
4·013	77·3	58·3	82·5
5·043	73·2	52·9	84·0
7·821	63·5	41·7	83·0
12·192	52·7	31·4	79·0

b) Zusatz von Pikrinsäure zu Phenol.

Menge Phenol: 10·078 *g*.

Zusatz von Pikrinsäure	Gewichts-prozente Pikrinsäure	Molekül-prozente Pikrinsäure	Schmelzpunkt
0·000	0·0	0·0	41·0
0·914	8·2	3·6	38·8
1·663	14·4	6·5	39·0
2·812	21·7	10·2	53·0
4·172	29·4	14·6	61·5
5·490	35·3	18·3	68·0
6·792	40·2	21·6	72·0
8·689	46·3	26·2	75·5
11·720	53·7	32·2	80·0
15·068	59·9	38·0	82·0
18·762	65·1	43·4	83·0
23·542	69·9	48·8	85·0
29·868	74·7	54·8	83·0

Wie aus dem Verlaufe der Schmelzkurve deutlich ersichtlich ist, existiert die Verbindung nicht. Eine Mischung von 2 Mol Pikrinsäure und 1 Mol Phenol ist keine einheitliche Verbindung, sondern ein Gemenge. Darauf deuten auch die Angaben Gödike's, der bei der mikroskopischen Untersuchung

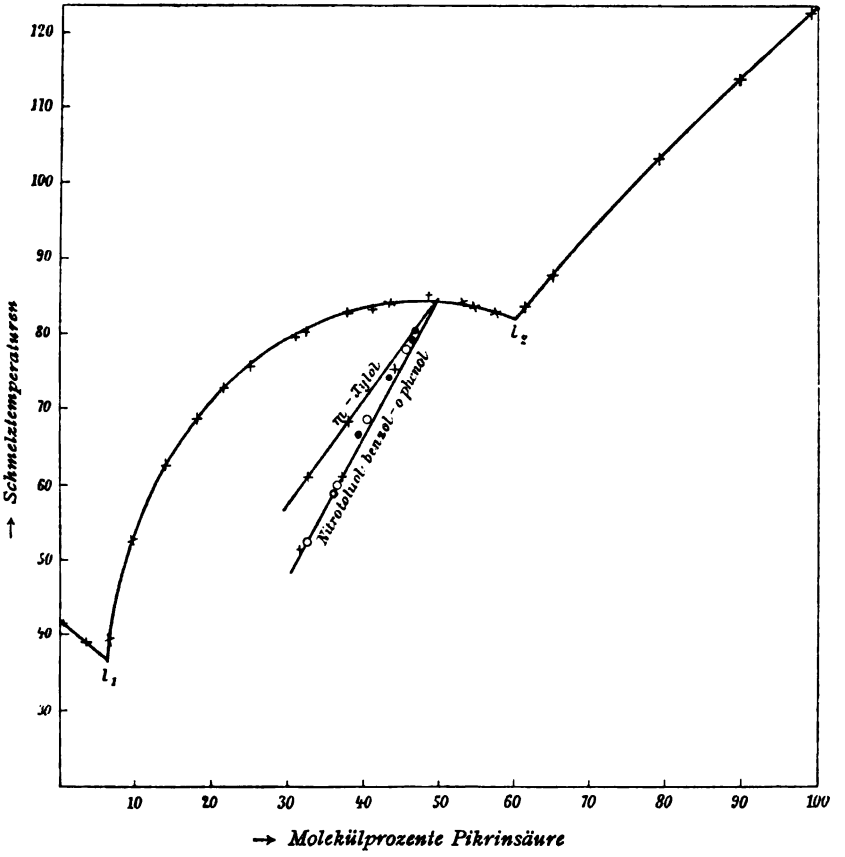


Fig. 5. Schmelzdiagramm von Phenol—Pikrinsäure-Gemischen.

seiner »Verbindung« zwei Kristallarten bemerkt, gefärbte Nadeln des Pikrats und ungefärbte Blättchen der Pikrinsäure.

Hingegen existiert zwischen je einem Mol dieser beiden Stoffe eine Verbindung, wie das bei 50 Molprozenten ausgeprägte Maximum deutlich erweist. Die Abflachung deutet auf inneren Zerfall beim Schmelzen. Der Schmelzpunkt liegt

bei 85°. Die eutektischen Punkte zwischen der Verbindung und reinem Phenol einerseits, Pikrinsäure anderseits liegen bei 7 und 59 Molprozenten Pikrinsäure und zeigen einen Schmelzpunkt von 36° beziehungsweise 80°.

Die Zusätze indifferenter Stoffe geben analoge Verhältnisse wie bei der Anilin—Phenol-Verbindung.

Tabelle 5.

a) **Zusatz von Nitrotoluol zur Pikrinsäure—Phenol-Verbindung.**

Menge der Pikrinsäure—Phenol-Verbindung: 13·739 *g*.

Zusatz von Nitrotoluol	Gewichtsprozente Pikrinsäure	Gewichtsprozente Nitrotoluol	Molekülprozente Pikrinsäure	Schmelzpunkt
0·733	67·3	5·1	47·1	80·0
1·713	63·1	11·1	43·7	74·3
3·028	58·1	18·1	39·7	67·2
4·651	53·0	25·3	35·8	59·2

b) **Zusatz von *o*-Nitrophenol zur Pikrinsäure—Phenol-Verbindung.**

Menge der Pikrinsäure—Phenol-Verbindung: 12·900 *g*.

Zusatz von *o*-Nitrophenol	Gewichtsprozente Pikrinsäure	Gewichtsprozente *o*-Nitrophenol	Molekülprozente Pikrinsäure	Schmelzpunkt
0·917	66·2	6·64	46·2	78·0
2·555	59·2	16·5	40·6	68·5
4·252	53·3	24·8	36·2	60·0
6·107	48·1	32·1	33·0	52·0

c) Zusatz von Nitrobenzol zur Pikrinsäure—Phenol-Verbindung.

Menge der Pikrinsäure—Phenol-Verbindung: 20·285 *g*.

Zusatz von Nitrobenzol	Gewichtsprozente Pikrinsäure	Gewichtsprozente Benzol	Molekülprozente Pikrinsäure	Schmelzpunkt
1·925	64·7	26·6	44·4	75·5
5·679	55·4	22·8	36·6	60·5
9·024	49·0	20·2	30·7	52·5

d) Zusatz von *m*-Xylol zur Pikrinsäure—Phenol-Verbindung.

Menge der Pikrinsäure—Phenol-Verbindung: 27·222 *g*.

Zusatz von *m*-Xylol	Gewichtsprozente Pikrinsäure	Gewichtsprozente Phenol	Molekülprozente Pikrinsäure	Schmelzpunkt
1·709	66·7	27·4	45·6	77·5
5·474	59·0	24·2	38·2	68·0
9·398	52·7	21·6	32·8	61·0

Wir sehen wieder, daß Xylol geringere Schmelzpunktserniedrigungen hervorruft als Nitrobenzol, *o*-Nitrophenol und Nitrotoluol, die ihrerseits annähernd gleiche Schmelzpunktserniedrigungen bewirken. Des Vergleiches halber wäre es von Interesse gewesen, auch die Wirkung von Zusätzen von Äthyl- und Amylalkohol zu prüfen. Doch mußte hier wie auch in den weiter untersuchten Fällen wegen des zu geringen Unterschiedes des Schmelzpunktes der Verbindung und des Siedepunktes des Zusatzes der Versuch unterbleiben.

c) Verbindung Trinitrotoluol—Naphthalin.

Von Hepp[1] war eine Verbindung $C_6H_2(NO_2)_3CH_3 . C_{10}H_8$ vom Schmelzpunkt 98 bis 97° beschrieben worden. Die Aufnahme der Schmelzkurve bestätigte die Existenz dieser Verbindung. Bei 50 Molprozenten finden wir ein abgeflachtes Maximum der Schmelzkurve vom Schmelzpunkt 96·5°.

Tabelle 6.

Lösungsgleichgewicht zwischen Trinitrotoluol—Naphthalin.

a) Zusatz von Naphthalin zu Trinitrotoluol.

Menge Trinitrotoluol: 11·065 *g*.

Zusatz von Naphthalin	Gewichtsprozente Naphthalin	Molekülprozente Naphthalin	Schmelzpunkt
0·000	0·0	0·0	80·0
0·837	7·0	12·1	74·0
1·736	13·2	21·7	82·0
2·877	20·6	31·6	91·0
3·986	26·5	39·0	95·0
5·150	31·8	45·8	96·5
6·355	36·5	50·5	96·5
7·839	41·5	55·7	96·0
9·228	45·5	59·7	95·0

[1] Lieb. Ann., *215*, 379 (1882).

b) Zusatz von Trinitrotoluol zu Naphthalin.

Menge Naphthalin: 9·178 *g*.

Zusatz von Trinitrotoluol	Gewichts-prozente Naphthalin	Molekül-prozente Naphthalin	Schmelzpunkt
0·000	100·0	100·0	81
0·289	96·9	98·2	80·0
0·529	94·5	96·8	79·6
0·734	92·6	95·7	79·0
0·990	90·2	94·2	78·0
1·321	87·4	92·5	77·0
2·124	81·2	88·5	74·0
2·657	77·5	86·0	72·0
3·368	73·1	82·8	74·0
4·106	69·0	79·9	79·0
4·942	65·0	76·7	84·0
6·167	59·8	72·7	88·5
7·411	55·3	68·7	91·0
8·403	52·2	66·0	92·0
9·689	48·7	62·7	94·0

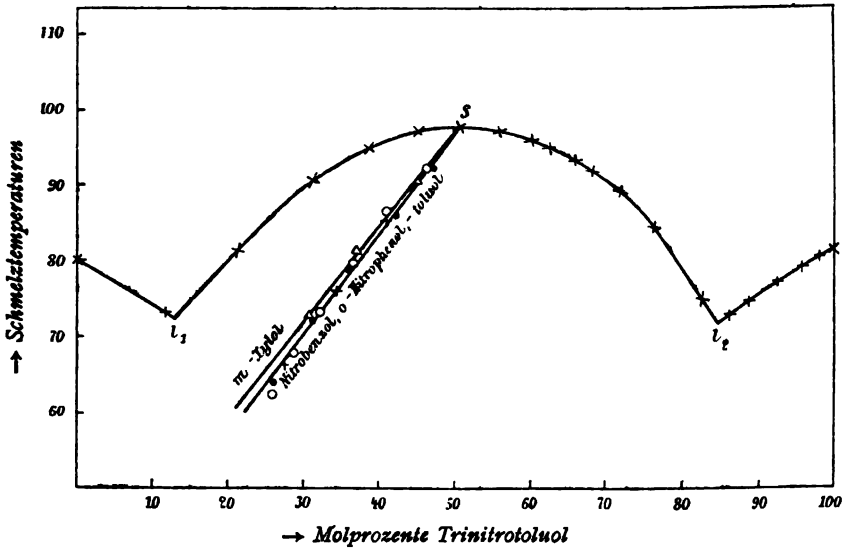


Fig. 6. Schmelzdiagramm von Gemengen von Trinitrotoluol und Naphthalin.

Bei 12 und 85 Molprozenten liegen die beiden eutektischen Punkte von einem Schmelzpunkte von 72 und 71°. Setzt man zu dieser Verbindung indifferente Stoffe, so sind, wie im Schmelzdiagramm zu sehen ist, die Schmelzpunktserniedrigungen durch verschiedene Stoffe nur wenig verschieden.

Tabelle 7.

a) **Zusatz von Nitrotoluol zur Verbindung Trinitrotoluol—Naphthalin.**

Menge der Verbindung Trinitrotoluol—Naphthalin: 10·570 *g*.

Zusatz von Nitrotoluol	Gewichtsprozente Naphthalin	Gewichtsprozente Nitrotoluol	Molekülprozente Naphthalin	Schmelzpunkt
0·000	36·1	0·0	50·0	96·5
0·593	34·2	5·3	46·7	92·5
1·619	31·3	13·3	41·8	86·5
3·215	27·6	23·3	35·9	79·0
5·073	24·4	32·4	30·8	72·2
7·585	21·0	41·8	25·9	64·0

b) **Zusatz von *o*-Nitrophenol zur Verbindung Trinitrotoluol—Naphthalin.**

Menge der Verbindung Trinitrotoluol—Naphthalin: 11·460 *g*.

Zusatz von *o*-Nitrophenol	Gewichtsprozente Naphthalin	Gewichtsprozente Nitrophenol	Molekülprozente Naphthalin	Schmelzpunkt
0·000	36·1	0·0	50·0	96·5
0·693	34·0	5·7	46·0	92·0
1·943	30·8	14·5	41·0	86·0
3·357	27·9	22·7	36·4	79·5
5·177	24·8	31·1	31·7	73·0
6·534	23·0	36·3	29·0	68·0
8·815	20·4	43·5	25·2	62·0

c) Zusatz von Nitrobenzol zur Verbindung Trinitrotoluol—Naphthalin.

Menge der Verbindung Trinitrotoluol—Naphthalin: 13·231 *g*.

Zusatz von Nitrobenzol	Gewichtsprozente Naphthalin	Gewichtsprozente Trinitrotoluol	Molekülprozente Naphthalin	Schmelzpunkt
0·000	36·1	63·9	50·0	97·0
2·024	31·3	55·5	41·1	85·5
4·366	27·1	48·1	33·8	76·0
7·446	23·1	40·9	27·6	66·0
12·362	18·6	33·1	21·3	54·0

d) Zusatz von *m*-Xylol zur Verbindung Trinitrotoluol—Naphthalin.

Menge der Verbindung Trinitrotoluol—Naphthalin: 14·728 *g*.

Zusatz von *m*-Xylol	Gewichtsprozente Naphthalin	Gewichtsprozente Trinitrotoluol	Molekülprozente Naphthalin	Schmelzpunkt
0·000	36·1	63·9	50·0	96·5
0·991	33·8	59·9	45·0	90·0
2·920	30·1	53·4	37·6	81·5
5·522	26·2	46·5	30·7	72·0

Es liegt daher nach den früher gemachten Voraussetzungen die Annahme nahe, daß diese Verbindung durch Lösungsmittel nur sehr wenig dissoziiert werden dürfte. Es nähert sich, wie wir im folgenden sehen werden, die durch Xylol bewirkte Schmelzpunktserniedrigung sehr dem theoretischen, aus der Schmelzwärme bestimmten Wert und in dem hier besprochenen Fall ist die durch die übrigen Zusätze bewirkte Schmelzpunktserniedrigung fast die gleiche, wie sie Xylol hervorruft.

d) Verbindung Pikrinsäure—Naphthalin.

Die Existenz dieser seit langem bekannten, von Fritzsche[1] und Bodewig[2] beschriebenen Verbindung vom Schmelzpunkt 149° bestätigte die Aufnahme eines Schmelzdiagramms von Gemischen ihrer beiden Komponenten.

Tabelle 8.

Lösungsgleichgewicht zwischen Pikrinsäure und Naphthalin.

a) Zusatz von Naphthalin zu Pikrinsäure.

Menge Pikrinsäure: 11·466 *g*.

Zusatz von Naphthalin	Gewichtsprozente Pikrinsäure	Molekülprozente Pikrinsäure	Schmelzpunkt
0·000	100·0	100·0	122·5
0·598	95·0	91·4	112·5
1·341	89·8	83·1	124·0
2·050	84·6	75·4	135·0
3·027	79·3	68·2	142·0
4·164	73·3	60·5	145·0
5·492	67·7	53·9	147·0
7·057	61·8	47·5	147·0
10·003	53·3	39·1	146·0

b) Zusatz von Pikrinsäure zu Naphthalin.

Menge Naphthalin: 10·642 *g*.

Zusatz von Pikrinsäure	Gewichtsprozente Pikrinsäure	Molekülprozente Pikrinsäure	Schmelzpunkt
0·000	0·0	0·0	80·0
0·815	7·0	4·0	78·5
1·940	15·2	9·1	104·5
2·783	21·2	13·1	115·0
3·701	25·9	16·3	123·5
4·639	30·3	19·5	130·0
5·800	35·4	23·4	135·0
7·243	40·4	27·5	140·0

[1] Jahresb. für Chemie, 1859, 456.

[2] Jahresb. für Chemie, 1857, 376.

c) Zusatz von Naphthalin zur Verbindung Pikrinsäure—Naphthalin.

Menge der Pikrinsäure—Naphthalin-Verbindung: 11·982 *g*.

Zusatz von Naphthalin	Gewichtsprozente Pikrinsäure	Molekülprozente Pikrinsäure	Schmelzpunkt
0·000	63·3	49·1	147·0
0·438	61·3	47·0	147·0
0·991	58·5	44·1	147·0
1·844	55·1	40·7	146·0
2·911	51·0	36·8	145·0
3·684	48·4	34·4	144·0
5·053	44·7	31·1	142·0
6·511	41·1	28·0	140·0
7·794	38·4	25·8	137·5

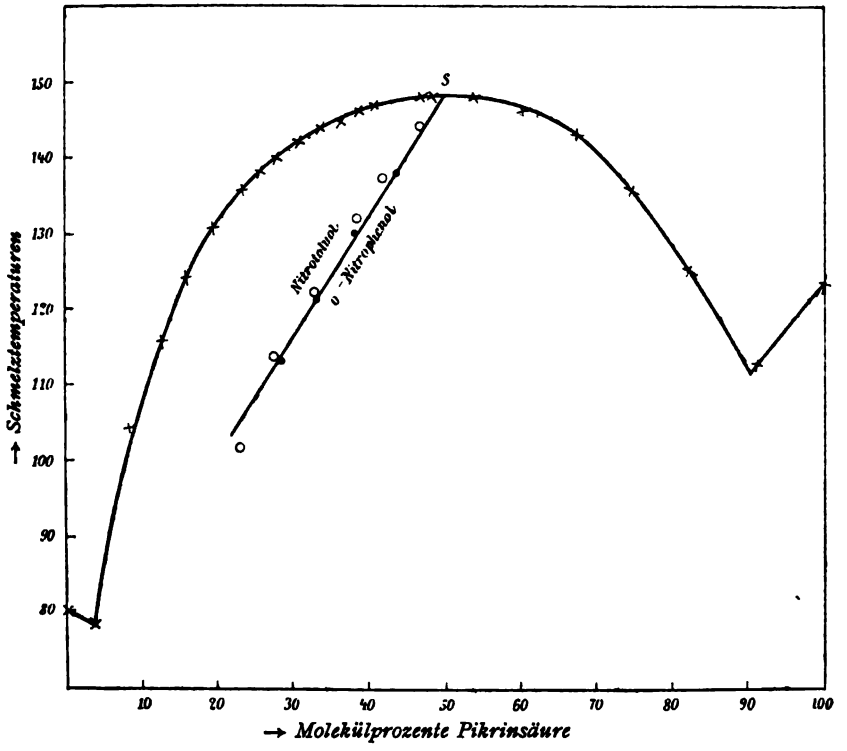


Fig. 7. Schmelzdiagramm von Gemengen Pikrinsäure—Naphthalin.

Das abgeflachte Schmelzpunktsmaximum von 147° lag bei 50 Molprozenten, die eutektischen Punkte sind bei 4 und 92 Molprozenten Pikrinsäure und zeigen einen Schmelzpunkt von 78 beziehungsweise 111°.

Nachdem diese Untersuchungen abgeschlossen waren, veröffentlichte Saposchnikow und Rdutlowsky[1] Untersuchungen über die Schmelzen der Pikrinsäure mit Naphthalin. Ihre Resultate zeigen den meinen gegenüber einige kleine Abweichungen. Genannte Autoren finden die eutektischen Punkte bei 12 und 91·4 Molprozenten Pikrinsäure vom Schmelzpunkte 77·5 und 115°. Auch finden sie das Schmelzpunktsmaximum um 2·5° höher.

Von indifferenten Stoffen konnte nur Zusatz von *o*-Nitrophenol und Nitrotoluol wegen des hohen Schmelzpunktes der Verbindung untersucht werden.

Tabelle 9.

a) **Zusatz von *o*-Nitrophenol zur Pikrinsäure—Naphthalin-Verbindung.**

Menge der Pikrinsäure—Naphthalin-Verbindung: 12·012 *g*.

Zusatz von *o*-Nitrophenol	Gewichtsprozente Pikrinsäure	Gewichtsprozente *o*-Nitrophenol	Molekülprozente Pikrinsäure	Schmelzpunkt
0·000	64·1	0·0	50·0	147·5
1·499	57·0	11·1	43·1	138·0
2·954	51·5	19·7	38·0	130·0
4·965	45·4	29·2	32·7	121·0
7·289	39·9	37·8	28·1	113·0

[1] Journ. der russ. phys.-chem. Gesellsch., 35, p. 1073 (1904).

b) Zusatz von Nitrotoluol zur Pikrinsäure—Naphthalin-Verbindung.

Menge der Pikrinsäure—Naphthalin-Verbindung: 9·980 *g*.

Zusatz von Nitrotoluol	Gewichtsprozente Pikrinsäure	Gewichtsprozente Nitrotoluol	Molekülprozente Pikrinsäure	Schmelzpunkt
0·000	64·1	0·0	50·0	147·5
0·524	61·0	5·0	46·8	144·0
1·403	56·2	12·3	42·2	137·5
2·131	52·9	17·6	39·1	132·0
4·143	45·3	29·3	32·5	121·0
6·683	38·4	40·1	26·7	110·5
9·171	33·4	47·9	22·7	102·0

Wie die Figur zeigt, wirken auch hier wie in den übrigen Fällen indifferente Stoffe stärker als eine der Komponenten und stetig erniedrigend, was gleichfalls auf inneren Zerfall im Schmelzen deutet.

e) Verbindung Nitrosodimethylanilin—Anilin.

Diese Verbindung wurde von Würster und Roser[1] als Additionsprodukt von 2 Mol Nitrosodimethylanilin und 1 Mol Anilin in Form stahlblauer Nadeln beschrieben.

Die aufgenommene Schmelzkurve gab denn auch in der Tat dementsprechend bei einer Konzentration von 66 Molprozenten Nitrosodimethylanilin ein deutliches Schmelzpunktsmaximum von 93·0°. Seine deutliche Abflachung zeigte auch, daß die Verbindung im Schmelzen dissoziiert. Die beiden eutektischen Punkte liegen bei 2·5 und 90 Molprozenten Nitrosodimethylanilin und haben einen Schmelzpunkt von —10 und +75°.

---

[1] Ber. der deutschen chem. Gesellsch., *12*, 1824 (1885).

b) Zusatz von *o*-Nitrophenol zur Nitrosodimethylanilin—Anilin-Verbindung.

Menge der Verbindung Nitrosodimethylanilin—Anilin: 7·247 *g*.

Zusatz von *o*-Nitrophenol	Gewichtsprozente Nitrosodimethylamin	Gewichtsprozente *o*-Nitrophenol	Molekülprozente Nitrosodimethylanilin	Schmelzpunkt
0·000	76·3	0·0	66·6	93·0
0·207	74·3	2·8	65·1	91·3
0·639	70·1	8·1	61·5	88·0
1·640	62·2	18·4	54·9	82·2
2·540	56·5	26·2	50·2	76·5
3·720	50·4	34·0	44·9	70·0

c) Zusatz von *m*-Xylol zur Verbindung Nitrosodimethylanilin—Anilin.

Menge der Verbindung Nitrosodimethylanilin—Anilin: 6·418 *g*.

Zusatz von *m*-Xylol	Gewichtsprozente Nitrosodimethylamin	Gewichtsprozente Anilin	Molekülprozente Nitrosodimethylanilin	Schmelzpunkt
0·000	76·3	23·7	66·6	93·0
7·433	62·4	19·3	52·2	81·0
3·212	50·9	15·8	41·2	72·0
6·763	37·2	11·5	28·9	62·0

Zusatz verschiedener indifferenter Stoffe wirkt in verschiedener Weise schmelzpunktserniedrigend. Wir haben hier, wie aus dem Schmelzdiagramm deutlich ersichtlich ist, den-

selben Fall wie bei der Verbindung Anilin—Phenol und Phenol—Pikrinsäure. Xylol mit niedriger Dielektrizitätskonstante erniedrigt den Schmelzpunkt am wenigsten.

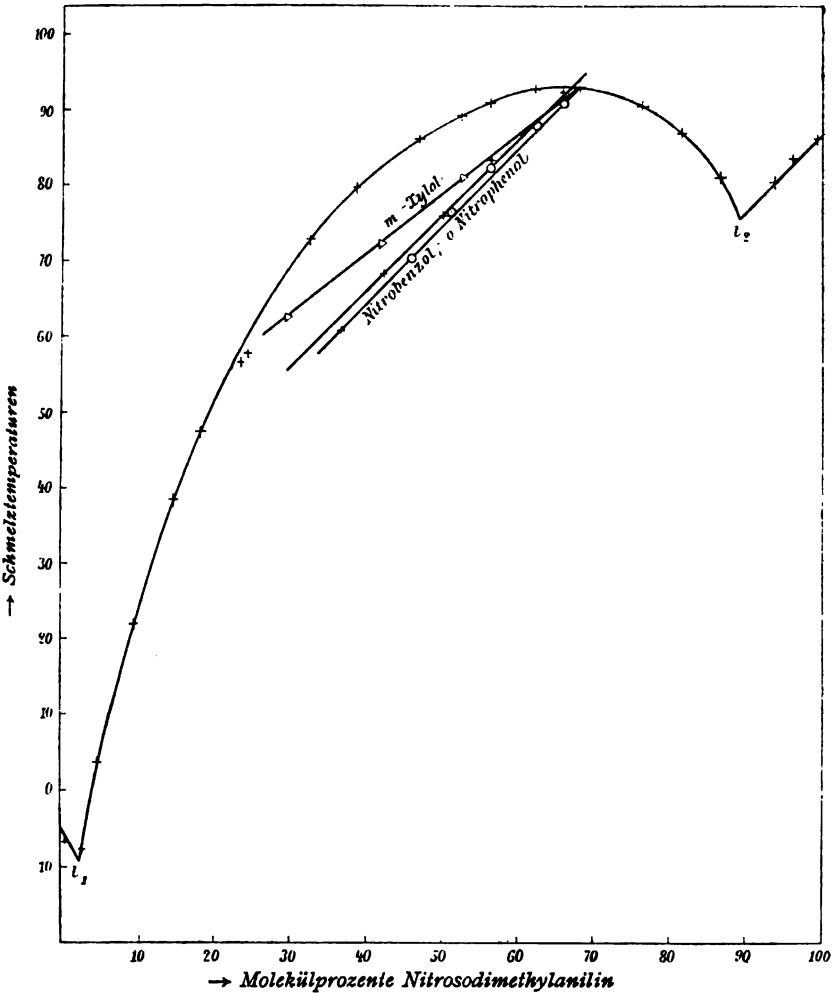


Fig. 8. Gleichgewicht zwischen Gemengen von Nitrosodimethylanilin und Anilin.

Wie aus den mitgeteilten Versuchen ersichtlich ist, kann man auf dem einfachen Wege durch Zusatz indifferenter Stoffe zu Verbindungen, die im Schmelzen dissoziieren, deren molekulare Schmelzpunktserniedrigung nicht ermitteln.

b) Zusatz von *o*-Nitrophenol zur Nitrosodimethylanilin—Anilin-Verbindung.

Menge der Verbindung Nitrosodimethylanilin—Anilin: 7·247 *g*.

Zusatz von *o*-Nitrophenol	Gewichtsprozente Nitrosodimethylamin	Gewichtsprozente *o*-Nitrophenol	Molekülprozente Nitrosodimethylanilin	Schmelzpunkt
0·000	76·3	0·0	66·6	93·0
0·207	74·3	2·8	65·1	91·3
0·639	70·1	8·1	61·5	88·0
1·640	62·2	18·4	54·9	82·2
2·540	56·5	26·2	50·2	76·5
3·720	50·4	34·0	44·9	70·0

c) Zusatz von *m*-Xylol zur Verbindung Nitrosodimethylanilin—Anilin.

Menge der Verbindung Nitrosodimethylanilin—Anilin: 6·418 *g*.

Zusatz von *m*-Xylol	Gewichtsprozente Nitrosodimethylamin	Gewichtsprozente Anilin	Molekülprozente Nitrosodimethylanilin	Schmelzpunkt
0·000	76·3	23·7	66·6	93·0
7·433	62·4	19·3	52·2	81·0
3·212	50·9	15·8	41·2	72·0
6·763	37·2	11·5	28·9	62·0

Zusatz verschiedener indifferenter Stoffe wirkt in verschiedener Weise schmelzpunktserniedrigend. Wir haben hier, wie aus dem Schmelzdiagramm deutlich ersichtlich ist, den-

selben Fall wie bei der Verbindung Anilin—Phenol und Phenol—Pikrinsäure. Xylol mit niedriger Dielektrizitätskonstante erniedrigt den Schmelzpunkt am wenigsten.

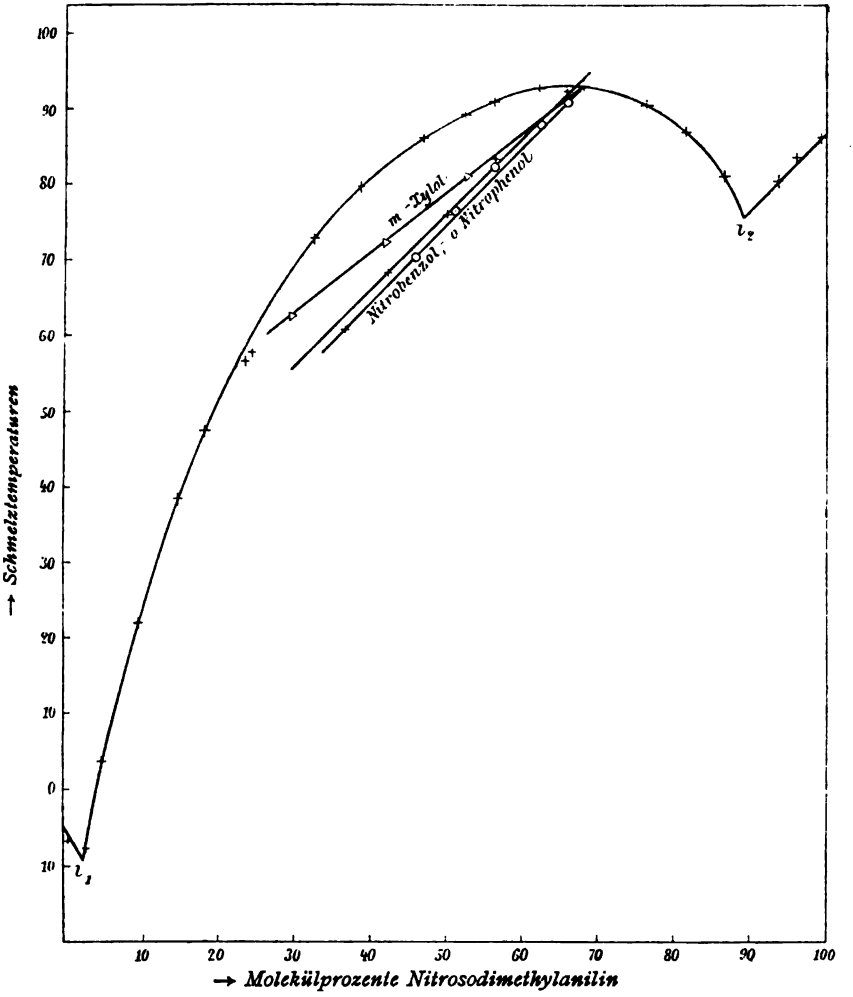


Fig. 8. Gleichgewicht zwischen Gemengen von Nitrosodimethylanilin und Anilin.

Wie aus den mitgeteilten Versuchen ersichtlich ist, kann man auf dem einfachen Wege durch Zusatz indifferenter Stoffe zu Verbindungen, die im Schmelzen dissoziieren, deren molekulare Schmelzpunktserniedrigung nicht ermitteln.

Man muß deshalb zur experimentellen Bestimmung der Schmelzwärme λ schreiten und Δ nach der van't Hoff'schen Formel $\Delta = \frac{2RT}{100\lambda}$ berechnen.

3. Bestimmung der Schmelzwärmen einiger additioneller Verbindungen.

a) Allgemeine Methode.

Eine bestimmte Menge der zu untersuchenden Verbindung wurde in ein dünnwandiges, zylindrisches Glasgefäß von bekanntem Gewicht eingeschmolzen. Dieser so erhaltene Körper wurde in einem durch Dämpfe geeigneter siedender Flüssigkeiten auf konstante Temperatur erhaltenen Blechgefäße nacheinander auf drei verschiedene Temperaturen gebracht, von denen zwei über, eine unterhalb des Schmelzpunktes der betreffenden Substanz lag und jedesmal in ein mit zirka 380 cm^3 Wasser gefülltes Kalorimeter aus Messing gebracht und die Temperatursteigerung desselben beobachtet. Aus der Verbindung der ersten zwei Versuche ergab sich die spezifische Wärme im flüssigen Zustand, aus dem letzten Versuche die spezifische Wärme im festen Zustande nach der Formel $c = \frac{K.\delta}{\Delta.m}$, worin K den Wasserwert des Kalorimeters, δ die korrigierte Differenz der Anfangs- und Endtemperatur des Kalorimeters, Δ die Differenz der Anfangs- und Endtemperatur des erhitzten Körpers und m die angewandte Substanzmenge bedeutet. Die Temperaturablesung geschah mit einem in Zehntelgrade geteilten Thermometer, auf dem man die Hundertel noch schätzen konnte.

Durch die Beobachtung des Wärmeaustausches des Kalorimeters mit der Umgebung vor und nach dem Versuche wurde die Wärmezunahme des Kalorimeters in bekannter Weise korrigiert. Selbstverständlich ist, daß bei allen diesen Bestimmungen der Wert für die spezifische Wärme des den Körper einschließenden Glases mit 0·2 Kal. in Rechnung zu setzen ist. Die spezifische Schmelzwärme K ergibt sich dann aus der

Wärmemenge q, die von der Gewichtseinheit der angewandten Substanz bei der Abkühlung von einer über dem Schmelzpunkte t_s gelegenen Temperatur t_a bis zur Endtemperatur des Kalorimeters t_b abgegeben wird, nach der Formel

$$l = q - c_1(t_s - t_b) - c_2(t_a - t_s).$$

c_1 und c_2 bedeuten die spezifischen Wärmen der Verbindung im festen und im flüssigen Zustande. Durch Multiplikation der Werte für l mit dem Molekulargewicht erhalten wir die molekulare Schmelzwärme λ.

Die experimentelle Bestimmung der spezifischen Wärme im festen Zustand ergab meist einen höheren Wert, als nach dem Kopp-Neumann'schen Gesetze zu erwarten gewesen wäre. Es nimmt die spezifische Wärme einen immer höheren Wert an, je näher die Temperatur, von der der zu untersuchende Körper auf die Kalorimetertemperatur abgekühlt wird, dem Schmelzpunkte liegt.

Der Grund hiefür liegt darin, daß der Stoff mit steigender Temperatur, allmählich dissoziierend, immer mehr erweicht und man bei der Bestimmung der spezifischen Wärme einen Wert mitmißt, der eigentlich in die Schmelzwärme hineingehört. Es ist daher richtiger, wenn man statt des experimentell gefundenen Wertes die nach dem Kopp-Neumann'schen Gesetz aus den spezifischen Wärmen der Bestandteile (für C = 1·8, H = 2·3, O = 4, N = 6·4) additiv berechnete spezifische Wärme zur Berechnung der Schmelzwärme verwendet.

b) Schmelzwärme der Verbindung Anilin—Phenol.

32·25 *g* Phenol—Anilin-Verbindung in einem Glaskörper von 14·20 *g* wurden durch Erhitzen in einem Ätherbade von 34·2° durch etwa 3 bis 4 Stunden auf konstante Temperatur gebracht und unter stetem Rühren im Kalorimeter abgekühlt. Sodann wurde der Versuch wiederholt, nachdem die Substanz im Schwefelkohlenstoffbad auf 46·03 und in einem Thermostaten auf 28·15° erhitzt worden war.

Nachfolgende Tabelle gibt eine Übersicht der Versuchsergebnisse.

Tabelle 12.

Nr.	Anfangstemperatur des erhitzten Körpers	Anfangstemperatur des Kalorimeters	Endtemperatur des Kalorimeters	Anstieg des Kalorimeters korrigiert	Pro 1 *g* Substanz abgegebene Wärmemenge	Spezifische Wärme im festen Zustande		Spezifische Wärme im flüssigen Zustande	Schmelzwärme λ
						beobachtet	berechnet		
1	46·03°	15·35°	19·06	3·99	46·39 Kal.	—	—		—
2	46·03	14·47	18·20	3·84	44·84 »	—	—		—
3	45·99	16·05	19·90	3·99	44·87 »	—	—	0·27 Kal.	—
4	34·20	14·23	17·70	3·69	43·32 »	—	—		38·0
5	34·20	15·54	18·92	3·57	40·09 »	—	—		36·0
6	28·15	14·41	15·70	1·25	13·20 Kal.	1·056	0·331	—	—

Tabelle 13.

Nr.	Anfangstemperatur des erhitzten Körpers	Anfangstemperatur des Kalorimeters	Endtemperatur des Kalorimeters	Anstieg des Kalorimeters korrigiert	Pro 1 *g* Substanz abgegebene Wärmemenge	Spezifische Wärme im festen Zustande		Spezifische Wärme im flüssigen Zustande	Schmelzwärme λ
						beobachtet	berechnet		
1	46·03	15·72	16·80	1·025	11·95 Kal.	0·409 Kal.	0·292 Kal.	—	—
2	78·88	13·51	16·47	2·95	38·83 »	0·622 »	0·292 »	—	—
3	99·90	13·02	16·87	3·87	48·85 Kal.	—		0·414 Kal.	22·7 Kal.
4	137·80	13·49	18·57	5·25	64·55 »	—			—

Die spezifische Schmelzwärme ergibt sich daher im Mittel zu 37 Kal., die molekulare zu 6170 Kal. Die Erniedrigung von 100 Molen durch Ersatz von 1 Mol. Fremdstoff berechnet sich nach der Van't Hoff'schen Formel zu 0·278°.

c) Schmelzwärme der Verbindung Pikrinsäure—Phenol.

25·93 *g* der Verbindung waren in einem Glasgefäße von 12·2 *g* eingeschlossen und wurden der Reihe nach durch mehrstündiges Erhitzen in einem durch Dämpfe von siedendem Schwefelkohlenstoff, Wasser und Xylol auf konstanter Temperatur erhaltenen Luftbade der Reihe nach auf 46·03°, 99·9° und 137·8° erhitzt und im Kalorimeter abgekühlt. Die Versuchsergebnisse sind aus Tabelle 13 ersichtlich.

In der zweiten Zeile (2) sind die Versuchsergebnisse verzeichnet, als 36·57 *g* in einem Glasgefäße von 10·0 *g* in einem Benzolbad auf 78·88° erhitzt und dann im Kalorimeter abgekühlt worden waren.

Hier zeigt es sich deutlich, daß die spezifische Wärme einen höheren Wert ergibt, wenn sie durch einen Abkühlungsversuch von einer höheren, dem Schmelzpunkte näher gelegenen Temperatur bestimmt wird, als wenn es durch Abkühlung von einer tieferen Temperatur geschieht. Dieses Verhalten legt den Gedanken nahe, den Temperaturkoeffizienten des Zerfalles fester additioneller Verbindungen zu bestimmen, worüber ich nächstens berichten will.

Die spezifische Schmelzwärme ergab sich zu 22·7 Kal., die molekulare Schmelzpunkterniedrigung $\Delta = 0{\cdot}401$.

d) Schmelzwärme der Verbindung Nitrosodimethylanilin—Anilin.

Im Versuch α wurden 19·113 *g* der Verbindung Nitrosodimethylanilin—Anilin in 12·99 *g* Glas eingeschmolzen, auf eine Temperatur von 99·5° durch Dämpfe siedenden Wassers gebracht und im Kalorimeter abgekühlt.

Zu Versuch β wurden 17·315 *g* der Verbindung in einem Glasgefäße von 12·608 *g*, nach dem Erhitzen im Toluolbad auf 111°, verwendet.

Die folgende Tabelle zeigt die Versuchsergebnisse.

Tabelle 14.

Nr.	Anfangstemperatur des erhitzten Körpers	Anfangstemperatur des Kalorimeters	Endtemperatur des Kalorimeters	Anstieg des Kalorimeters korrigiert	Pro 1 g abgegebene Wärmemenge	Spezifische Wärme im festen Zustand beobachtet	Spezifische Wärme im flüssigen Zustand	Schmelzwärme l
α	99·5	13·49	17·30	3·81°	64·0 Kal.	—	0·227	
β	111·0	18·28	21·71	3·49	66·5 »	—		33·7 Kal.
γ	—	—	—	—	—	0·374		

Die spezifische Wärme im festen Zustande wurde nach dem Kopp-Neumann'schen Gesetze berechnet. Die spezifische Schmelzwärme ergibt sich zu 33·7 Kal., die molekulare zu 1326 Kal.

Es berechnet sich die molekulare Schmelzpunktserniedrigung daraus zu 0·202°.

Mit der Kenntnis der Werte für die molekulare Schmelzpunktserniedrigung kann man nun an die Berechnung des Dissoziationsgrades der hier untersuchten Verbindungen in ihrer Schmelze gehen.

4. Bestimmung des Dissoziationsgrades von in der Schmelze dissoziierenden Verbindungen.

Behufs Bestimmung des Dissoziationsgrades in der Schmelze konstruiert man nach den experimentellen Daten beim Zusatz einer Komponente zur reinen Verbindung den anfänglichen Teil der Schmelzkurve, die man für Gemenge reiner Verbindung einerseits, einer ihrer Komponenten anderseits, also für Molekülprozente der zu untersuchenden Verbindung, berechnet. Vom Scheitelpunkte dieser Kurve s, der der reinen Verbindung von 100 Molprozenten und ihrem Schmelzpunkt entspricht, zeichnet

man die nach den im theoretischen Teile dargelegten Erörterungen berechneten Kurven für einige passende Dissoziationsgrade ein mit Berücksichtigung des aus der molekularen Schmelzwärme abgeleiteten Wertes der molekularen Schmelzpunktserniedrigung. Es sei die Art der Berechnung zunächst an dem Beispiele der Verbindung Phenol—Anilin besprochen.

Zusatz von Anilin zu 14·174 *g* Phenol—Anilin-Verbindung ergab:

Menge des zugesetzten Anilins	Molekülprozente der Verbindung Phenol—Anilin	Schmelzpunkt
0·000	100·0	31·0
1·048	86·9	30·8
1·454	73·8	29·8
2·495	58·5	27·7

Aus diesen experimentellen Daten ergibt sich eine Kurve, wie sie in nachstehender Figur als *s*—*y* eingezeichnet ist. Vom

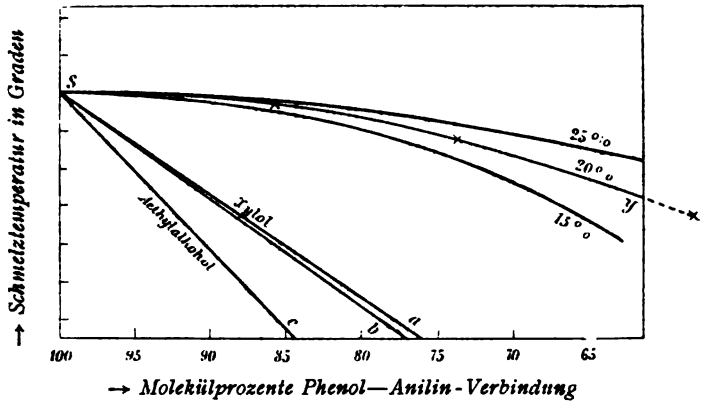


Fig. 9.

Punkte *s* aus zeichnet man nun die aus der Gleichgewichtsverschiebung durch Zusatz einer Komponente und dem oben ermittelten Werte der molekularen Schmelzpunktserniedrigung

in Phenol—Anilin (0·278°) berechneten Kurven für einen Dissoziationsgrad von 25, 20 und 15%. Wir sehen aus der Figur, daß die experimentell gefundene Kurve zwischen den einem Dissoziationsgrade von 25% und 15% entsprechenden Kurven liegt und sich mit der für einen Zerfall von 20% berechneten vollends deckt. Wir haben also ermittelt, daß die Verbindung Anilin—Phenol zu 20% in ihrer Schmelze in ihre Komponenten zerfällt.

Ferner ergibt sich hier eine schöne Bestätigung der Annahme über den Zerfall solcher Verbindungen durch Zusatz von — wie ich sie nannte — indifferenten Stoffen. Ich führte aus, daß diese Verbindungen durch deren Zusatz weitergehend dissoziiert werden und daher größere Gefrierpunktserniedrigungen geben, als theoretisch zu erwarten gewesen wäre. Stoffe mit einer niedrigen Dielektrizitätskonstante, wie Xylol, wirken weniger dissoziierend als solche mit höherer, wie z. B Äthylalkohol. Die durch erstere hervorgerufene Schmelzpunktserniedrigung muß sich daher dem theoretischen Werte nähern, während letztere eine bedeutend stärkere Erniedrigung des Erstarrungspunktes bewirken müßten, als die Theorie es fordert. Die experimentellen Untersuchungen bestätigten dies, wie auch aus der Figur anschaulich zu ersehen ist.

Die Gerade *s—a* zeigt die theoretische Gefrierpunktserniedrigung an, wie sie sich aus der Schmelzwärme ergibt, *s—b* die durch Xylol, *s—a* die durch Äthylalkohol hervorgerufene Gefrierpunktserniedrigung.

Wir sehen, daß der aus der Gefrierpunktsdepression durch Xylol abgeleitete Wert der molekularen Schmelzpunktserniedrigung $\Delta = 0{\cdot}286$ dem theoretischen Werte von 0·278 ziemlich nahe kommt und nur um wenig größer ist, während Äthylalkohol infolge seiner relativ großen dissoziierenden Kraft eine bedeutend größere molekulare Schmelzpunktsdepression ergibt, zu $\Delta = 0{\cdot}379°$.

In der gleichen Weise ist der Dissoziationsgrad der Verbindung Pikrinsäure—Phenol zu bestimmen. Zusatz von Anilin zu 22·93 *g* Pikrinsäure—Phenol-Verbindung vom Schmelzpunkt 84·5° ergab:

Zusatz von Anilin	Molekülprozente Phenol—Pikrinsäure-Verbindung	Schmelzpunkt
0·230	96·6	84·5
0·881	87·7	84·3
1·461	81·7	84·0
2·166	75·0	83·5
3·201	67·0	82·8

In der beigegebenen Figur ist die experimentell ermittelte Schmelzkurve mit *sy* eingezeichnet.

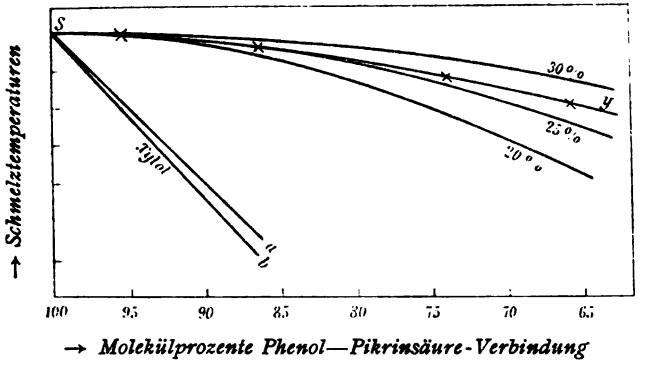


Fig. 10.

Unter Benützung der Tabelle I kann man die Werte von δ, die Schmelzpunktserniedrigung durch die zugesetzten Mole der einen Komponente, durch Multiplikation von *y* in Tabelle I mit 0·401°, dem aus der Schmelzwärme bestimmten Werte der molekularen Schmelzpunktserniedrigung, ermitteln. Vom Scheitelpunkte *s* aus sind die auf diesem Weg ermittelten theoretischen Schmelzkurven für Dissoziationsgrade von 20, 25 und 30% eingezeichnet. Wir sehen, daß die experimentelle Kurve *sy* zwischen den einem Dissoziationsgrade von 30 und 25% entsprechenden Kurven etwas näher der letzteren liegt,

so daß man mittels Extrapolation mit ziemlicher Genauigkeit schließen kann, daß die Verbindung Phenol—Pikrinsäure in ihrer Schmelze zu 27% in ihre Komponenten zerfällt.

Auch in diesem Fall ist zu sehen, daß die durch Zusatz von Xylol ermittelte molekulare Gefrierpunktserniedrigung von 0·432°, die durch die Gerade *sb* dargestellt ist, dem theoretischen, durch *sa* angedeuteten Werte 0·401° ziemlich nahe kommt und nur um weniges größer ist. Es zeigt dies eben auch hier die geringe dissoziierende Kraft des Xylols in solchen Fällen an.

Als drittes Beispiel wählte ich einen Fall, in dem die Verbindung in drei Moleküle zerfällt. Als geeignet hiezu erwies sich der im experimentellen Teile sub 2*e* untersuchte Fall Nitrosodimethylanilin—Anilin. 2 Moleküle Nitrosodimethylanilin treten mit 1 Molekül Anilin zu einer Verbindung zusammen, die dementsprechend in ihrer Schmelze in 3 Moleküle zerfällt.

Zusatz von Anilin zu 20·713 *g* dieser Verbindung vom Schmelzpunkte 92·7° ergab:

Zusatz von Anilin	Molekülprozente der Verbindung Nitrosodimethylanilin—Anilin	Schmelzpunkt
0·282	94·6	92·7
0·906	81·1	92·3
1·695	74·3	91·8
2·842	63·2	90·8

Aus diesen Versuchsergebnissen läßt sich eine Schmelzkurve konstruieren, wie sie in Fig. 11 als Kurve *sy* eingezeichnet ist.

Zur Berechnung und Konstruktion der Kurven für bestimmte Dissoziationsgrade bedient man sich, wie im theoretischen Teil erörtert wurde, der für Zusatz von Anilin geltenden Gleichung

$$(x+a)x^2 = k(100-x),$$

in der $(x+a)$ die Anzahl Mole Anilin, x^2 Nitrosodimethylanilin und $100-x$ die undissoziierte Verbindung bedeutet. Die Auflösung der Gleichung nach x für einem Dissoziationsgrad von 30 und 20% entsprechenden Konstanten k und eine Reihe von Zusätzen ergab folgende, in der nachstehenden Tabelle zusammengestellten Werte.

Tabelle 15.[1]

D	k	a	x	y	δ
20	100·0	0	20·00	42·86	8·7
		6	18·32	42·75	8·6
		12	17·00	42·95	8·7
		18	15·79	43·69	8·8
		24	14·81	44·56	9·0
		30	13·99	45·55	9·2
		36	13·27	46·65	9·4
		48	12·10	48·95	9·9
30	385·71	0	30·00	54·97	11·3
		6	28·36	55·98	11·3
		12	26·64	55·47	11·2
		24	24·50	56·36	11·4
		36	26·61	56·81	11·5
		48	20·97	58·40	11·8

Die unter y verzeichneten Werte geben die in 100 Molen schmelzpunktserniedrigend wirkenden Mole an. Durch Multiplikation mit 0·202, dem Werte der molekularen Schmelzpunktsdepression für die Verbindung Nitrosodimethylanilin—Anilin, erhält man dann die durch Zusatz einer unter a verzeichneten gewissen Anzahl Molen Anilin bewirkte Schmelzpunktserniedrigung δ.

[1] Die Berechnung dieser Tabelle verdanke ich Herrn cand. chem. A. Žitek, dem ich an dieser Stelle meinen besten Dank hiefür sagen möchte.

Man kann nun aus diesen Daten in ganz analoger Weise die theoretisch berechneten Kurven konstruieren. In Fig. 11 sind von s aus die Kurven für einen Dissoziationsgrad von 30 und 20% eingezeichnet. Die experimentelle Kurve liegt noch etwas unterhalb der letzteren.

Wir können daher mit ziemlicher Genauigkeit der Verbindung Nitrosodimethylanilin—Anilin in ihrer Schmelze einen Dissoziationsgrad von etwa 15% zuschreiben. Erwähnt sei, daß auch hier die durch Xylol bewirkte molekulare Schmelzpunktserniedrigung (s—b) von 0·258° etwas größer ist, als dem theoretischen Werte 0·202° (s—a) entspricht.

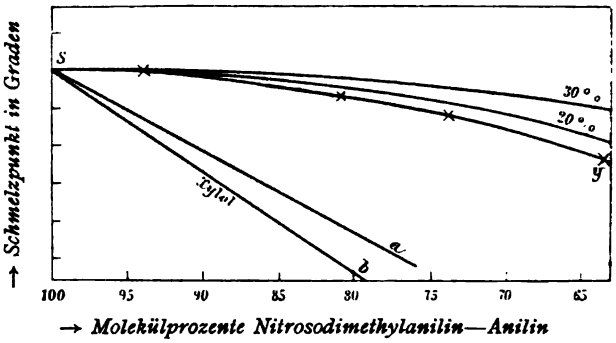


Fig. 11.

Es ist also auf dem in vorstehenden Darlegungen mitgeteilten Wege möglich, den Grad des Zerfalles von Verbindungen in ihrer Schmelze zu ermitteln. Damit ist uns ein wertvolles Hilfsmittel in die Hand gegeben, einen Schluß auf den Beständigkeitsgrad solcher Verbindungen und damit auf die Affinität ihrer Komponenten zu ziehen, worüber ich weiterhin berichten werde.

Zusammenfassung.

1. Der Grad der Abflachung des Maximums der Schmelzkurve von zwei eine Verbindung liefernden Komponenten hängt von dem Grade des inneren Zerfalles dieser Verbindung in der Schmelze ab. Es hat dies seinen Grund in der Gleichgewichts-

verschiebung, die durch Zusatz einer Komponente zu der teilweise in ihrer Schmelze zerfallenen Verbindung nach:

$$(A+a)B \rightleftarrows k\,\widehat{AB}$$

vor sich geht. [$(A+a)$ Menge der einen, B der andern Komponente, $\widehat{AB}$ undissoziierte Verbindung.] Man kann aus dieser Gleichgewichtsverschiebung den Gang der Schmelzkurven für eine Reihe von Dissoziationsgraden bestimmen, wenn man den Wert der molekularen Schmelzpunktserniedrigung in der reinen undissoziierten Verbindung kennen würde.

2. Es wird gezeigt, daß man dieselbe durch Zusatz indifferenter, am Gleichgewicht unbeteiligter Stoffe erfahren könnte, wenn diese nicht als

3. Lösungsmittel wirkten, welche die Verbindung weitergehend dissoziieren würden. Es hat den Anschein, wie wenn deren dissoziierende Kraft mit der Größe der Dielektrizitätskonstante steigen würde.

4. Der einzige Weg, die molekulare Schmelzpunktserniedrigung der undissoziierten Verbindung zu ermitteln, ist der der Ableitung aus der molekularen Schmelzwärme. Es wurde dieselbe deshalb von den als Beispiel gewählten Verbindungen: Phenol—Anilin, Phenol—Pikrinsäure und Nitrosodimethylanilin bestimmt.

5. Durch Vergleich der experimentell gefundenen Schmelzkurve zwischen reiner Verbindung und einer ihrer Komponenten mit den theoretisch berechneten wurde der Dissoziationsgrad der genannten drei Verbindungen zu 20%, 27% beziehungsweise 15% ermittelt.

Nebenher sei bemerkt, daß auch gezeigt wurde, daß entgegen den Literaturangaben die Verbindung zwischen Pikrinsäure und Phenol zwischen je 1 Molekül beider Komponenten und nicht 2 Molekülen Pikrinsäure und 1 Molekül Phenol existiert.

Über den Einfluß von Substitution in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte I.

von

R. Kremann.

Aus dem chemischen Institut der Universität Graz.

(Mit 14 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Juli 1904.)

Gelegentlich meiner Untersuchungen über Stoffe, die im Schmelzen der Dissoziation unterliegen, suchte ich nach geeigneten Beispielen und nahm zu diesem Zweck eine Reihe von Schmelzdiagrammen zweier Komponenten auf, die nach Literaturangaben additionelle Verbindungen geben sollen oder von denen ihrer Natur und gegenseitigen Affinität diese Eigenschaft zu erwarten war. Zunächst untersuchte ich da die Lösungsgleichgewichte zwischen Naphthalin und verschiedenen Polynitroderivaten des Benzols, Toluols und Phenols einerseits, zwischen Anilin und diesen Polynitrokörpern andrerseits.

Abgesehen davon, daß alle hier nachgewiesenen additionellen Verbindungen, wie die Abflachung des ihnen zukommenden Schmelzpunktmaximums ergibt, unter teilweisem inneren Zerfall schmelzen, ist die bemerkenswerte, wenn auch leicht verständliche Tatsache zu beobachten, daß mit steigender Anzahl der Nitrogruppen im allgemeinen die Neigung zur Bildung sogenannter »additioneller Verbindungen« zunimmt.

Angewandt wurden Nitroderivate von Benzol, Toluol und Phenol.

Es ergab sich, daß das den Verbindungen der Trinitroderivate sowohl mit Anilin als auch mit Naphthalin zukommende

Stück der Schmelzkurve den allergrößten Teil derselben ausmacht.

Diese Verbindungen bestehen also, wie wir sagen wollen, »über ein großes Intervall« der Schmelzkurve. Auch zeigen sie ein nur relativ gering abgeflachtes Maximum der Schmelzkurve und sind daher nach den von mir loc. cit. gegebenen Erörterungen relativ nur wenig in der Schmelze in ihre Komponenten gespalten.

Die analogen Dinitroderivate hingegen geben Verbindungen, denen ein ungleich kleinerer Teil der Schmelzkurve, also ein geringeres »Beständigkeitsintervall« zukommt. Das Maximum der Schmelzkurve erscheint in diesen Fällen ungleich stärker abgeflacht, als es bei den entsprechenden Trinitroderivaten der Fall ist. Es sind daher die Dinitroderivate jedenfalls in der Schmelze stärker dissoziiert als die analogen Trinitrokörper.

Einen äußerst interessanten Fall bietet das Gleichgewicht zwischen Dinitrobenzol und Naphthalin dar. Es realisiert, wie im experimentellen Teil an der Schmelzkurve Fig. 6 zu sehen ist, den von mir loc. cit. theoretisch erörterten Fall, daß der einer Verbindung, die in ihrer Schmelze weitgehend in ihre Komponenten zerfällt, angehörende Teil der Schmelzkurve annähernd durch eine Gerade gegeben ist, welche die beiden von der Theorie zwischen der Verbindung und ihren beiden Komponenten geforderten eutektischen Punkte verbindet. Wir erhalten in der Schmelzkurve also das gleiche Bild, als ob die Gemenge der beiden Komponenten, Dinitrobenzol und Naphthalin im besprochenen Falle, von Zusammensetzungen zwischen den beiden eutektischen Punkten isomorphe Mischungen bilden würden.

Zum Unterschiede seien derartige Fälle als Fälle »pseudoisomorpher Mischungen« bezeichnet.

Die Mononitroderivate geben weder mit Anilin noch mit Naphthalin Verbindungen; das Bild der Schmelzkurve ist in diesen Fällen das normale, annähernd zweier sich in einem eutektischen Punkt schneidender Geraden.

Eine Ausnahmestellung unter den untersuchten Dinitrokörpern nimmt das 1,2,4-Dinitrotoluol ein. Während dieses sowohl mit Naphthalin als Dinitrobenzol mit Anilin additionelle

Verbindungen liefern, ist dies zwischen Anilin und Dinitrotoluol nicht der Fall.

Im allgemeinen bestätigen die Versuchsergebnisse die naheliegende Annahme, daß die Neigung, additionelle Verbindungen zu bilden, mit dem Unterschiede zwischen positivem und negativem Charakter der Komponenten sich steigert. Es geben Trinitrokörper mit Naphthalin Verbindungen von höherem Beständigkeitsgrad als die entsprechenden Dinitrokörper, während den Mononitrokörpern die Neigung zur Bildung additioneller Verbindungen überhaupt fehlt.

Ähnlich liegen die Verhältnisse bei den Lösungsgleichgewichten zwischen Anilin und Polynitrokohlenwasserstoffen. Trinitrokörper geben mit Anilin Verbindungen, die sich noch durch geringere Abflachung des Schmelzpunktmaximums und größeres Beständigkeitsintervall auszeichnen als die analogen Verbindungen mit Naphthalin. Erstere zeigen daher größere Beständigkeit, was mit dem ungleich positiveren Charakter des Anilins gegenüber dem Naphthalin im Einklange steht.

Die untersuchten Dinitroderivate geben entsprechend ihrem schwächer negativen Charakter — das Dinitrotoluol mit Anilin ausgenommen — Verbindungen von geringerem Beständigkeitsgrade, d. h. stärkerem Zerfall in ihrer Schmelze als die entsprechenden Trinitroderivate.

Auch mit Anilin geben die Mononitrokörper keine additionellen Verbindungen.

Eine eigentümliche Stellung nimmt, wie erwähnt, das Dinitrotoluol ein, indem es mit Anilin keine Verbindung liefert, während Dinitrobenzol mit Anilin zu einer solchen zusammen tritt. Es läge zur Erklärung dieses Umstandes die Annahme nahe, daß infolge des Eintrittes der Methylgruppe das Dinitrotoluol einen positiveren Charakter annimmt als das Dinitrobenzol und infolge des hiedurch bedingten geringeren Unterschiedes zwischen positivem und negativem Charakter der Komponenten die Neigung zur Bildung additioneller Verbindungen aufgehoben wird. Es zeigen nämlich die Verbindungen der Nitroderivate des Toluols im allgemeinen eine geringere Beständigkeit als die analogen des Benzols. Gegen diese Erklärung spricht aber die Tatsache, daß Naphthalin,

das ja einen ungleich schwächer positiven Charakter als das Anilin besitzt, mit beiden Dinitrokörpern additionelle Verbindungen liefert.

Es sind neben der Stärke des positiven und negativen Charakters der Komponenten jedenfalls noch andere Faktoren maßgebend, die ihre Neigung, additionelle Verbindungen zu liefern, beeinflussen.

So dürfte vor allem auch die Stellung der Substituenten in den Komponenten von Einfluß sein, worauf auch Untersuchungen hindeuten, die bereits im Gange sind und über deren Resultat ich nächstens berichten will.

Experimenteller Teil.

Die Methode der Aufnahme der im folgenden mitgeteilten Schmelzdiagramme war die bekannte, von mir in der früher zitierten Arbeit besprochene. Zu der einen reinen Komponente wurde allmählich die zweite in kleinen Portionen zugesetzt und nach jedesmaligem Zusatz durch wechselseitiges Schmelzen und Erstarrenlassen der Schmelzpunkt ermittelt, wobei die verschiedenen Bestimmungen um höchstens 0·5° differierten. Die Temperaturablesung erfolgte mit einem in ganze Grade geteilten Thermometer, auf dem die Zehntel noch zu schätzen waren. Die auf diese Weise erreichte Genauigkeit genügte vollends zur Konstruktion der mitgeteilten Zustandsdiagramme.

I. Gleichgewichte zwischen Naphthalin und Polynitroderivaten des Benzols, Toluols und Phenols.

Das für nachstehende Zwecke angewandte Naphthalin wurde durch Sublimation gereinigt, bis es einen konstanten Schmelz-, beziehungsweise Erstarrungspunkt besaß. Auf denselben Reinheitsgrad wurden auch die angewandten Tri-, Di- und Mononitroderivate des Benzols, Toluols und Phenols gebracht, teilweise durch Umkristallisieren aus Alkohol, teilweise durch fraktionierte Destillation.

1. Gleichgewicht zwischen α-Trinitrotoluol und Naphthalin.

Die Gleichgewichtsverhältnisse dieser beiden Stoffe wurden bereits in meiner Arbeit über das »Schmelzen dissoziierender Stoffe« mitgeteilt und sei hier nur kurz wiederholend erwähnt, daß das Schmelzdiagramm bei 50 Molekülprozenten ein mäßig abgeflachtes Maximum von einem Schmelzpunkt von 96·5° und zwei eutektische Punkte bei 12 und 85 Molekülprozenten vom Schmelzpunkt 72 beziehungsweise 71° aufweist.

α-Trinitrotoluol und Naphthalin bilden daher, wie auch von Hepp[1] mitgeteilt wurde, eine additionelle Verbindung. Entsprechend der Abflachung des Schmelzpunktmaximums ist sie, wenn auch in nicht allzu starkem Maße, in ihre Komponenten zerfallen und besteht über einen relativ großen Teil der Schmelzkurve von 12 bis 85 Molekülprozenten Trinitrotoluol.

Es kommt der Verbindung Trinitrotoluol-Naphthalin daher ein Beständigkeitsintervall von 73 Molekülprozenten zu.

2. Gleichgewicht zwischen 1, 2, 4-Dinitrotoluol und Naphthalin.

Von Hepp wurde eine Verbindung dieser beiden Stoffe in molekularem Verhältnis beschrieben, deren Existenz die Aufnahme eines Schmelzdiagramms auch bestätigte (siehe Tabelle 1 und Fig. 1).

Wie aus der Schmelzkurve ersichtlich ist, findet sich bei 50 Molekülprozenten ein merklich abgeflachtes Maximum von einem Schmelzpunkt von 59°.

Bei 28 Molekülprozenten liegt der eutektische Punkt zwischen Dinitrotoluol und der Verbindung Dinitrotoluol-Naphthalin von einem Schmelzpunkt von 53°, bei 69 Molekülprozenten Naphthalin der eutektische Punkt zwischen Naphthalin und der Verbindung vom Schmelzpunkt von 56°.

Das Maximum der Schmelzkurve, das der Verbindung Dinitrotoluol-Naphthalin entspricht, zeigt eine merklich stärkere Abflachung, als dies bei der Verbindung Trinitrotoluol-Naphthalin der Fall ist, was auf geringere Beständigkeit der ersteren in der Schmelze hindeutet. Der der Verbindung angehörige Teil

[1] Liebig's Annalen, *215*, 379.

Tabelle 1.

Gleichgewicht zwischen Dinitrotoluol und Naphthalin.

a) **Zusatz von Naphthalin zu Dinitrotoluol.**

Menge Dinitrotoluol: 10·717 *g*.

Zusatz von Naphthalin	Gewichtsprozente Naphthalin	Molekülprozente Naphthalin	Schmelzpunkt
0·000	0·0	0·0	71·5
0·466	4·2	5·8	68·0
1·488	12·2	16·5	62·5
2·422	16·8	22·4	58·0
3·733	25·8	33·1	57·0
4·617	30·1	38·0	58·0
6·264	36·9	44·7	60·0
8·746	45·0	53·8	60·0
10·738	50·1	58·8	59·0
13·444	55·6	64·0	58·0

b) **Zusatz von Dinitrotoluol zu Naphthalin.**

Menge Naphthalin: 10·869 *g*.

Zusatz von Dinitrotoluol	Gewichtsprozente Naphthalin	Molekülprozente Naphthalin	Schmelzpunkt
0·000	100·0	100·0	80·5
0·932	92·1	94·2	78·0
2·630	80·5	85·5	72·0
4·920	68·8	75·9	65·0
6·619	62·1	70·0	58·5
10·198	51·6	59·5	59·0
14·018	43·7	52·5	60·0

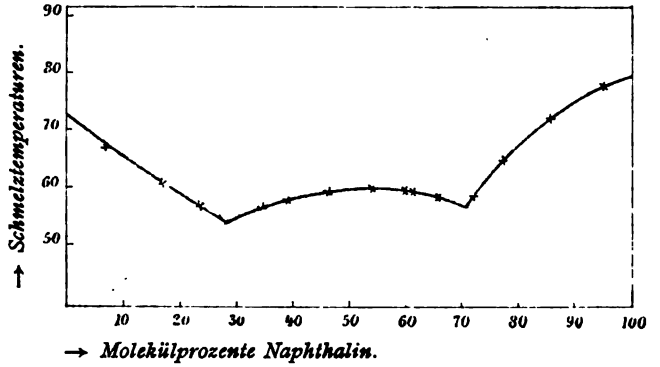


Fig. 1. Schmelzdiagramm von Gemengen von Dinitrotoluol und Naphthalin.

der Schmelzkurve umfaßt in diesem Falle auch ein geringeres Intervall, von 28 bis 69 Molekülprozenten, also nur 41 Molekülprozente.

3. Gleichgewicht zwischen Nitrotoluol und Naphthalin.

Die Bestimmung des Lösungsgleichgewichtes dieser beiden Stoffe ergab, daß zwischen ihnen keine Verbindung existiert. Das Bild der Schmelzkurve ist das normale zweier sich schneidender, annähernd gerader Linien mit einem eutektischen Punkt von einer Zusammensetzung von 38 Molekülprozenten Nitrotoluol und 62 Molekülprozenten Naphthalin und einem Schmelzpunkt von 27°.

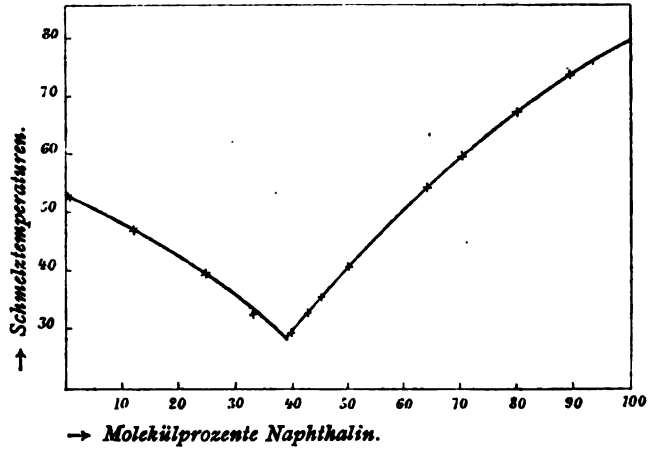


Fig. 2. Schmelzdiagramm von Gemengen von Nitrotoluol und Naphthalin.

Tabelle 2.

Lösungsgleichgewicht zwischen Naphthalin und Nitrotoluol.

a) **Zusatz von Nitrotoluol zu Naphthalin.**

Menge Naphthalin: 8·751 *g*.

Zusatz von Nitrotoluol	Gewichts-prozente Naphthalin	Molekül-prozente Naphthalin	Schmelz-punkt
0·000	100·0	100·0	80·5
1·157	88·3	89·0	75·0
2·439	78·2	79·3	68·5
3·930	69·0	70·5	61·0
5·528	61·[illegible]	62·9	55·0
7·594	53·5	56·5	47·0
9·496	47·9	49·7	42·0
11·902	42·4	44·1	36·0
14·422	37·8	39·4	29·0

b) **Zusatz von Naphthalin zu Nitrotoluol.**

Menge Nitrotoluol: 8·223 *g*.

Zusatz von Naphthalin	Gewichts-prozente Naphthalin	Molekül-prozente Naphthalin	Schmelz-punkt
0·000	0·0	0·0	52·0
0·986	10·7	11·4	46·0
2·270	21·5	22·8	39·0
3·716	31·1	32·6	32·0
5·423	39·7	41·4	32·5

4. Gleichgewicht zwischen Trinitrobenzol und Naphthalin.

Hepp hatte loc. cit. die Existenz von einer Verbindung zwischen je einem Molekül Trinitrobenzol und Naphthalin beschrieben. Die Schmelzkurve von wechselnden Gemengen dieser beiden Stoffe gab denn auch dementsprechend ein Maximum bei einer Zusammensetzung von 50 Molekülprozenten und einem Schmelzpunkt von 151°, neben zwei eutektischen Punkten. Von diesen lag der eine, der zwischen Trinitrobenzol und der Verbindung besteht, bei einer Zusammensetzung von 12 Molekülprozenten Trinitrobenzol und 88% Naphthalin und hatte einen Schmelzpunkt von 114°, der andere zwischen der Verbindung Trinitrobenzol-Naphthalin und Naphthalin bei 8% Naphthalin und 92 Molekülprozenten Trinitrobenzol und besaß einen Schmelzpunkt von 77°. Die Verbindung zeigt daher ein beträchtliches Beständigkeitsintervall von 80 Molekülprozenten, das also noch größer ist als das der entsprechenden Trinitrotoluolverbindung.

Tabelle 3.

Lösungsgleichgewicht zwischen Trinitrobenzol und Naphthalin.

a) **Zusatz von Trinitrobenzol zu Naphthalin.**

Zusatz von Trinitrobenzol	Gewichtsprozente Naphthalin	Molekülprozente Naphthalin	Schmelzpunkt
α) Menge Naphthalin: 12·418 *g*			
0·000	100·0	100·0	81·0
0·625	95·2	97·1	79·5
1·104	91·9	94·9	78·0
1·740	87·7	92·3	90·0

Zusatz von Trinitrobenzol	Gewichtsprozente Naphthalin	Molekülprozente Naphthalin	Schmelzpunkt
β) Menge Naphthalin: 9·474 *g*			
2·059	82·2	87·3	108·0
2·745	77·5	85·2	118·0
3·845	71·1	80·3	129·0
5·143	64·8	75·4	136·5
6·318	60·0	71·3	141·0
7·356	56·3	68·2	145·0
8·748	52·0	64·4	147·5
10·087	48·4	61·0	149·0
11·292	45·6	58·3	150·5
12·216	43·7	56·4	150·8

b) **Zusatz von Naphthalin zu Trinitrobenzol.**

Menge Trinitrobenzol: 10·108 *g*.

Zusatz von Naphthalin	Gewichtsprozente Naphthalin	Molekülprozente Naphthalin	Schmelzpunkt
0·000	0·0	0·0	122·0
0·182	1·8	2·9	120·0
0·563	5·3	8·5	116·0
1·292	11·3	17·5	128·0
2·257	18·1	26·9	140·5
3·272	24·4	35·1	146·5
5·183	33·9	46·0	151·0
7·153	41·4	54·1	151·0
10·092	50·0	62·5	148·5

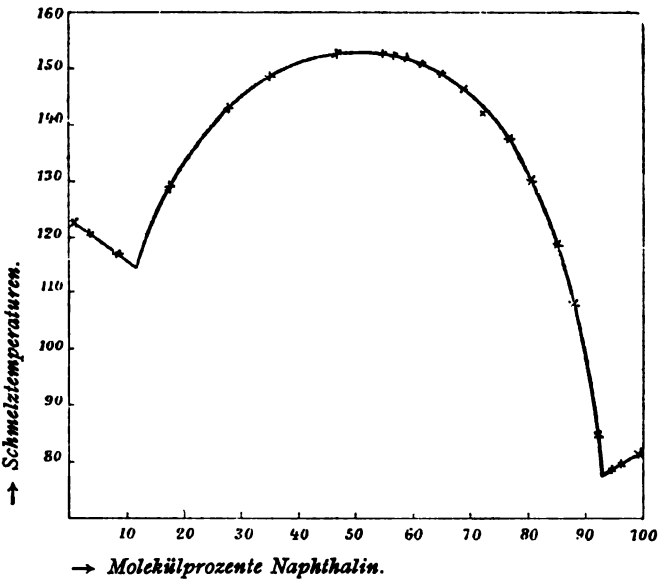


Fig. 3. Schmelzdiagramm von Naphthalin-Trinitrobenzolgemischen.

Ebenso zeigt das ersterer Verbindung zukommende Schmelzpunktsmaximum eine etwas geringere Abflachung, was auf einen höheren Beständigkeitsgrad der Verbindung Trinitrobenzol-Naphthalin hindeutet, als er der analogen Trinitrotoluolverbindung zukommt.

5. Gleichgewicht zwischen *m*-Dinitrobenzol und Naphthalin.

Hepp hatte eine Verbindung von *m*-Dinitrobenzol und Naphthalin beschrieben. Die Aufnahme des Schmelzdiagramms (Fig. 4) ergab ein äußerst interessantes Bild. Der zwischen einer Zusammensetzung von 40 und 55·5 Molekülprozenten Dinitrobenzol liegende Teil der Schmelzkurve stellt annähernd eine Gerade dar, die die beiden Punkte e_1 und e_2 verbindet; für den ersten Anblick hat es den Anschein, als ob innerhalb dieses Intervalles isomorphe Mischungen bestünden, deren Eigenschaften — in diesem Falle der Schmelzpunkt — sich additiv aus ihren Komponenten, als welche Gemenge von 40 und 58 Molekülprozenten Dinitrobenzol beziehungsweise 60 und

Tabelle 4.

Lösungsgleichgewicht zwischen Napthalin und Dinitrobenzol.

a) **Dinitrobenzolzusatz zu Naphthalin.**

Menge Naphthalin: 12·184 *g*.

Zusatz von Dinitrobenzol	Gewichtsprozente Dinitrobenzol	Molekülprozente Dinitrobenzol	Schmelzpunkt
0·000	0·0	0·0	80·6
0·521	4·1	3·2	78·5
1·568	11·4	8·9	75·0
2·445	15·3	12·1	72·5
4·125	25·3	20·5	67·5
5·130	29·6	24·3	64·2
6·103	33·4	27·6	61·3
8·252	40·3	34·0	56·3
9·940	44·9	38·3	52·0 [1]
12·190	50·0	43·3	50·8 [2]

b) **Naphthalinzusatz zu Dinitrobenzol.**

Menge Dinitrobenzol: 12·120 *g*.

Zusatz von Naphthalin	Gewichtsprozente Dinitrobenzol	Molekülprozente Dinitrobenzol	Schmelzpunkt
0·000	100·0	100·0	87·5
0·609	95·3	93·9	83·0
1·289	90·3	87·5	79·0
2·125	85·2	78·9	75·0
3·621	77·1	72·0	66·5
4·703	72·1	66·1	60·0
6·231	66·1	59·9	53·0
7·660	61·1	54·4	50·4
9·233	56·8	50·0	50·8
11·133	52·2	45·4	50·4
14·328	45·8	39·2	51·8
17·448	41·7	35·3	55·5

[1] Während des Gefrierenlassens sank der Schmelzpunkt allmählich, um bei 50·3 konstant zu bleiben.

[2] Während des Gefrierenlassens blieb das Thermometer konstant bei 50·8°.

c) **Zusatz von Dinitrobenzol zu Naphthalin.**

Menge Naphthalin: 8·932 *g*.

Zusatz von Dinitro-benzol	Gewichts-prozente Dinitro-benzol	Molekül-prozente Dinitro-benzol	Schmelz-punkt
7·152	44·7	38·1	51·7
8·348	48·6	41·9	50·4
8·892	50·0	43·3	50·5
9·585	53·1	46·3	50·6
11·039	55·3	49·1	50·8
12·473	58·4	51·7	50·8
14·546	62·1	55·5	50·6
15·849	64·1	57·7	50·5

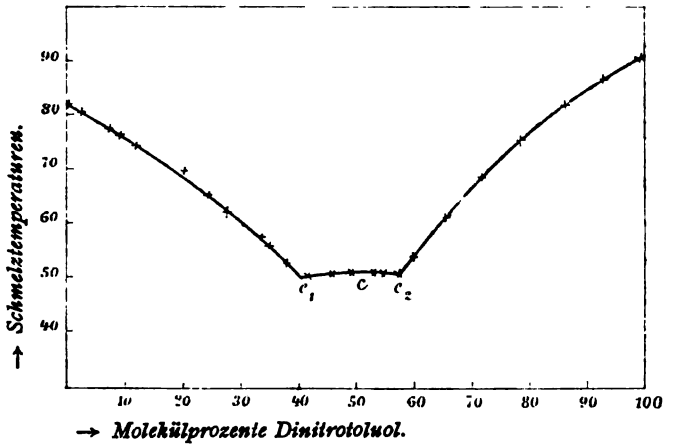


Fig. 4. Gleichgewicht zwischen Dinitrotoluol und Naphthalin.

42·0 Molekülprozente Naphthalin, beide vom Schmelzpunkt 50·3 und 50·5 fungieren. Genauere Messungen zeigten aber, daß der zwischen beiden Punkten e_1 und e_2 liegende, einer Zusammensetzung von 50 Molekülprozenten der beiden Komponenten dieses Gleichgewichtes entsprechende Punkt *c* einen konstanten Schmelzpunkt von 50·8° besitzen. Gemenge, die

sowohl mehr Dinitrobenzol als auch Naphthalin enthalten, also zwischen c und e_2 beziehungsweise zwischen c und e_1 liegen, zeigen etwas niedrigere Schmelzpunkte, die aber beim weiteren Gefrierenlassen nicht konstant bleiben, sondern allmählich bis zu Werten von 50·5 und 50·3° sinken und erst dann konstant bleiben. Wir haben es hier unzweifelhaft mit einer Verbindung zwischen *m*-Dinitrobenzol und Naphthalin zu tun, der der bei c liegende Schmelzpunkt von 50·8° zukommt; bei e_1 und e_2 liegen die eutektischen Punkte zwischen der Verbindung und Naphthalin einerseits, *m*-Dinitrobenzol andrerseits. Die Verbindung ist in ihrer Schmelze weitgehend in ihre Einzelnbestandteile gespalten, wie das enorm abgeflachte Maximum der Schmelzkurve andeutet und besteht nur über das geringe Intervall von 18·0 Molekülprozenten, so daß es dazu kommt, daß der der Verbindung Dinitrotoluol-Naphthalin angehörige Teil der Schmelzkurve annähernd das Bild einer Geraden gibt.

Da auf diese Weise leicht isomorphe Mischungen vorgetäuscht werden können, habe ich derartige Fälle mit dem Namen pseudoisomorpher Mischungen belegt.

6. Gleichgewicht zwischen Mononitrobenzol und Naphthalin.

Die Aufnahme der Schmelzkurve von wechselnden Gemengen der beiden Stoffe zeigte, daß eine Verbindung zwischen Nitrobenzol und Naphthalin nicht existiert (siehe Tabelle 5 und Fig. 5).

Es konnte nur ein eutektischer Punkt e einer Zusammensetzung von 14 Molekülprozenten Naphthalin und 86 Molekülprozenten Nitrobenzol vom Schmelzpunkt —6·8 nachgewiesen werden. Gleichwohl deutet die starke Krümmung der Löslichkeitskurve des Naphthalins darauf hin, daß zwischen den beiden Stoffen eine gewisse Attraktion sich bemerkbar machen dürfte.

Bemerkt sei hier nur kurz, daß in diesem Falle wie auch weiterhin, außer wo ausdrücklich anders bemerkt, die unterhalb 0° liegenden Schmelz- beziehungsweise Erstarrungspunkte durch Einbringen des Gefäßes mit der Schmelze in Eis-Kochsalzkältemischung bestimmt wurden.

Tabelle 5.

Lösungsgleichgewicht zwischen Naphthalin und Nitrobenzol.

a) **Nitrobenzol; Zusatz von Naphthalin.**

Zusatz von Naphthalin	Gewichtsprozente Naphthalin	Molekülprozente Naphthalin	Schmelzpunkt
α) Menge Nitrobenzol: 12·316 *g*			
0·000	0·0	0·0	+ 3·0
0·573	4·4	4·3	+ 1·0
1·247	9·2	8·9	— 2·0
2·259	15·5	15·0	— 3·5
3·492	22·1	21·4	+12·0
4·591	27·1	26·4	+19·0
6·796	35·6	34·7	+30·0
β) Menge Nitrobenzol: 9·396 *g*			
5·785	38·1	37·2	34·0
7·326	43·8	42·9	40·0
8·993	48·9	47·9	45·0
10·685	53·2	52·2	49·0
13·650	59·2	58·3	54·0

b) **Naphthalin; Zusatz von Nitrobenzol.**

Menge Naphthalin: 8·654 *g*.

Zusatz von Nitrobenzol	Gewichtsprozente Naphthalin	Molekülprozente Naphthalin	Schmelzpunkt
0·000	100·0	100·0	81·0
1·977	81·4	80·8	70·0
3·160	73·3	72·5	64·0
5·229	62·3	61·4	56·0
7·031	55·2	54·2	50·0

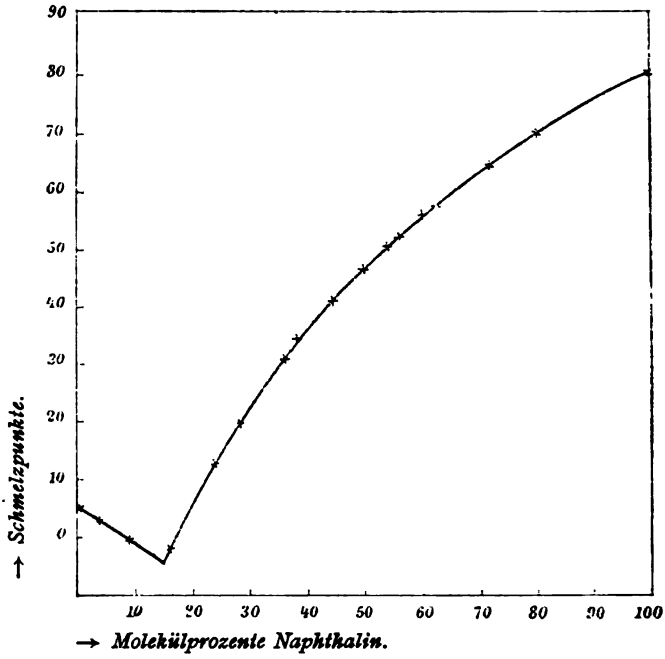


Fig. 5. Lösungsgleichgewicht zwischen Nitrobenzol und Anilin.

7. Gleichgewicht zwischen 2, 4, 6-Trinitrophenol und Naphthalin.

Diese beiden Stoffe geben eine additionelle Verbindung. Das von mir loc. cit. gegebene Schmelzdiagramm von Pikrinsäure und Naphthalin zeigt ein mäßig abgeflachtes Schmelzpunktsmaximum bei 147° und 50 Molekülprozenten der beiden Komponenten. Der der Verbindung zukommende Teil der Schmelzkurve reicht über ein Intervall von 88 Molekülprozenten zwischen den beiden eutektischen Punkten bei 4 und 12 Molekülprozenten Naphthalin vom Schmelzpunkt 78 und 110°. Es zeigt diese Verbindung also ähnlich den übrigen untersuchten Verbindungen von Trinitroderivaten mit Naphthalin eine relativ große Beständigkeit gegenüber den aus Dinitrokörpern und Naphthalin zusammengesetzten Verbindungen, wie im weiteren zu sehen ist.

8. Gleichgewicht zwischen 2,4-Dinitrophenol und Naphthalin.

Nach den Angaben von Grüner[1] bilden diese beiden Stoffe eine Verbindung, was denn auch die Aufnahme des Schmelzdiagramms ergab.

Nach Fertigstellung meiner Untersuchungen veröffentlichten Saposchnikow und Helwig[2] Schmelzdiagramme zwischen 2,4-Nitrophenol und Naphthalin.

Tabelle 6.

Lösungsgleichgewicht zwischen Naphthalin und Dinitrophenol.

a) **Zusatz von Dinitrophenol zu Naphthalin.**

Menge Naphthalin: 11·267 *g*.

Zusatz von Dinitrophenol	Gewichtsprozente Dinitrophenol	Molekülprozente Dinitrophenol	Schmelzpunkt
0·000	0·0	0·0	80·5
0·479	4·3	3·0	79·0
1·223	9·6	6·9	76·5
2·166	16·4	12·0	73·5
3·173	22·2	16·6	74·0
4·306	27·6	21·0	79·5
6·454	36·7	28·8	87·0
7·948	41·2	32·8	89·0
9·666	46·4	37·1	90·5
12·953	53·7	44·7	92·0
16·848	59·8	50·9	92·0
21·688	64·0	55·4	91·5

[1] Grüner, Zeitschrift für Chemie, herausgeg. von Beilstein, Hübner und Fittig, Bd. 4, p. 213 (1868).

[2] Saposchnikow und Helwig, Journal der Russischen phys.-chem. Gesellschaft, 35, p. 1075, 1904.

b) **Zusatz von Naphthalin zu Dinitrophenol.**

Menge Dinitrophenol: 12·503 *g*.

Zusatz von Naphthalin	Gewichtsprozente Dinitrophenol	Molekülprozente Dinitrophenol	Schmelzpunkt
0·000	100·0	100·0	110·0
1·077	91·9	88·8	104·0
2·544	83·3	77·1	96·0
4·184	74·9	67·6	90·0
5·532	69·4	61·3	89·5
6·924	64·4	55·8	91·6
7·718	61·9	53·1	92·0
8·779	58·7	49·7	92·0
10·298	54·8	45·8	91·0
11·903	51·2	42·3	91·5
14·998	45·5	36·8	90·5
18·662	40·1	31·8	88·5

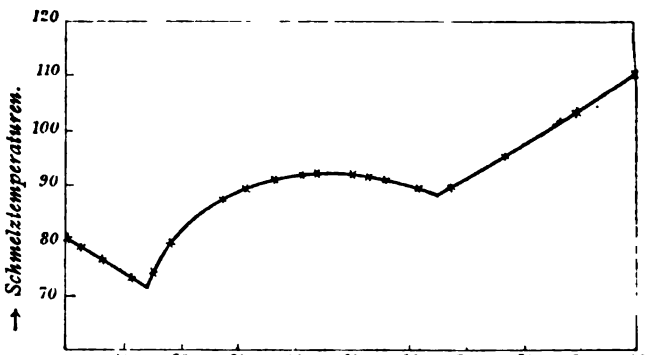


Fig. 6. Schmelzdiagramm von Naphthalin-Dinitrophenolgemischen.

Die Versuchsresultate genannter Autoren stimmen mit meinen recht gut überein.

Sie finden bei 91·7° ein Maximum der Schmelzkurve bei 50 Molekülprozenten, der Verbindung 2,4-Dinitrophenol-Naphthalin entsprechend, bei 15 und 67·6 Molekülprozenten Dinitrophenol die beiden eutektischen Punkte vom Schmelzpunkt von 72 und 91°.

Ich beobachtete, wie aus umstehendem Schmelzdiagramm zu ersehen ist, das Maximum der Schmelzkurve bei 91·5°; die eutektischen Punkte liegen bei 15 und 64 Molekülprozenten Dinitrophenol vom Schmelzpunkt 72 und 88°.

Wie wir sehen ist das Maximum der Schmelzkurve stark abgeflacht; es ist dies in stärkerem Maße der Fall als bei der analogen Trinitroverbindung. Das Beständigkeitsintervall reicht über 49 Molekülprozente.

Wir haben also auch bei den Nitroabkömmlingen des Phenols den Fall, daß die additionellen Verbindungen der Dinitroderivate weniger beständig sind als die der Trinitroderivate; die Monoderivate geben, wie wir im folgenden sehen werden, keine Verbindungen.

9. Gleichgewicht zwischen *p*- und *o*-Nitrophenol und Naphthalin.

Die beiden untersuchten Monoderivate geben mit Naphthalin Schmelzkurven von für den Fall, normalem Verlauf, daß die beiden Komponenten keine Verbindung eingehen (siehe Tabelle 7 und 8, Fig. 7 und 8).

Wir sehen, die Schmelzdiagramme stellen zwei sich schneidende Gerade mit einem eutektischen Punkte vor. Besonders im Falle *p*-Nitrophenol-Naphthalin (Fig. 8) verlaufen die Löslichkeitslinien der beiden Stoffe vollständig gerade, so wie dies in der Regel nur an anorganischen Beispielen zu beobachten ist, in welchen Fällen es möglich wird, aus den Schmelzwärmen der beiden Stoffe ohneweiters den Verlauf des Schmelzdiagramms zu berechnen. Der eutektische Punkt zwischen Naphthalin und *o*-Nitrophenol liegt bei einer Zusammensetzung von 30 Molekülprozenten Naphthalin und 70 Molekülprozenten *o*-Nitrophenol und hat einen Schmelzpunkt von 30°.

Tabelle 7.

Lösungsgleichgewicht zwischen Naphthalin und *o*-Nitrophenol.

a) **Zusatz von *o*-Nitrophenol zu Naphthalin.**

Menge Naphthalin: 19·822 *g*.

Zusatz von *o*-Nitrophenol	Gewichtsprozente Naphthalin	Molekülprozente Naphthalin	Schmelzpunkt
0·000	100·0	100·0	80·5
0·983	91·6	92·2	77·0
2·487	81·3	82·5	71·0
4·564	70·3	72·0	64·0
6·061	64·1	66·0	60·5
7·908	57·8	59·8	56·0
9·664	52·8	54·9	52·5
11·327	48·8	50·7	49·0
14·989	41·9	44·0	44·0
18·406	37·0	39·0	39·5
22·230	32·8	34·6	34·8
25·961	29·4	31·1	31·0

b) **Zusatz von Naphthalin zu *o*-Nitrophenol.**

Menge *o*-Nitrophenol: 16·895 *g*.

Zusatz von Naphthalin	Gewichtsprozente Naphthalin	Molekülprozente Naphthalin	Schmelzpunkt
0·000	0·0	0·0	45·9
0·949	5·3	5·7	42·0
2·226	11·2	12·0	39·0
4·773	22·2	23·5	34·0
6·300	27·2	28·8	31·0
7·121	29·7	31·4	32·0
8·071	32·3	34·1	34·0

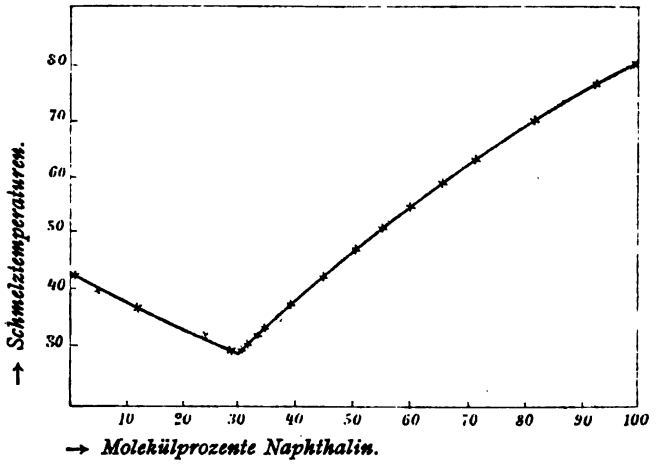


Fig. 7. Schmelzdiagramm von Naphthalin-*o*-Nitrophenolgemischen.

Tabelle 8.

Lösungsgleichgewicht zwischen Naphthalin und *p*-Nitrophenol.

a) **Zusatz von Naphthalin zu *p*-Nitrophenol.**

Menge *p*-Nitrophenol: 9·666 *g*.

Zusatz von Naphthalin	Gewichtsprozente Nitrophenol	Molekülprozente Nitrophenol	Schmelzpunkt
0·000	100·0	100·0	113·0
0·992	90·7	90·0	107·0
2·230	81·2	79·9	102·0
4·078	70·4	68·6	95·5
5·755	62·7	60·7	92·0
7·161	57·4	55·4	89·0
9·034	51·7	49·6	87·0
11·085	46·6	44·6	84·5
12·948	42·8	40·8	82·5

b) **Zusatz von *p*-Nitrophenol zu Naphthalin.**

Menge Naphthalin: 13·493 *g*.

Zusatz von *p*-Nitrophenol	Gewichtsprozente Nitrophenol	Molekülprozente Nitrophenol	Schmelzpunkt
0·000	0·0	0·0	80·5
0·993	6·7	6·3	78·0
3·246	19·4	18·1	75·0
5·351	29·1	26·9	75·0
8·934	39·8	38·1	81·0
12·513	48·1	46·1	85·0

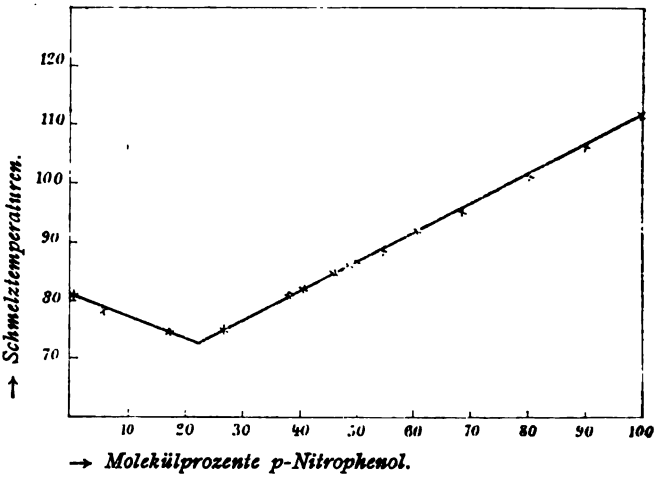


Fig. 8. Schmelzdiagramm von Naphthalin-*p*-Nitrophenolgemischen.

Der eutektische Punkt zwischen *p*-Nitrophenol und Naphthalin liegt bei einer Zusammensetzung von 23 Molekülprozenten *p*-Nitrophenol und 77 Molekülprozenten Naphthalin und einem Schmelzpunkt von 73°.

II. Gleichgewichte zwischen Anilin und Nitrokörpern.

Das angewandte Anilin wurde durch fraktionierte Destillation gereinigt, bis es einen konstanten Siedepunkt von 182° hatte.

1. Gleichgewicht zwischen *s*-Trinitrobenzol und Anilin.

Von Hepp war eine Verbindung dieser beiden Stoffe in Form roter Nadeln beschrieben worden.[1] Die Aufnahme der Schmelzkurve von Gemengen von Trinitrotoluol und Anilin bestätigten die Existenz einer Verbindung zwischen diesen beiden Stoffen.

Tabelle 9.

Lösungsgleichgewicht zwischen Trinitrobenzol und Anilin.

a) **Zusatz von Anilin zu Trinitrobenzol.**

Menge Trinitrobenzol: 9·558 *g*.

Zusatz von Anilin	Gewichtsprozente Trinitrobenzol	Molekülprozente Trinitrobenzol	Schmelzpunkt
0·000	100·0	100·0	122·2
0·683	93·4	86·1	109·0
1·353	87·6	75·6	110·0
2·674	78·2	61·0	123·0
3·486	73·3	54·5	125·0
4·552	67·7	47·9	125·0
5·966	61·6	41·2	124·0
7·415	56·3	36·0	121·0
13·762	41·0	23·3	107·0

[1] Hepp, Liebig's Annalen, *215*, 313 (1882).

b) **Zusatz von Trinitrobenzol zu Anilin.**

Menge Anilin: 13·070 *g*.

Zusatz von Trinitrobenzol	Gewichtsprozente Trinitrobenzol	Molekülprozente Trinitrobenzol	Schmelzpunkt
0·000	0·0	0·0	— 5·5
0·098	0·7	0·3	— 6·0
0·206	1·5	0·7	— 6·0
0·635	4·6	2·0	+ 16·0
1·520	10·4	4·8	+ 46·0
2·963	18·5	9·0	+ 71·0
4·784	26·8	13·8	+ 88·0
7·268	36·2	19·8	102·0
9·962	43·3	25·0	110·5

Bei 50 Molekülprozenten bemerken wir ein Maximum der Schmelzkurve von 125°, das der Verbindung Trinitrobenzol-Anilin entspricht. Die relativ geringere Abflachung gegenüber dem Verlauf der Schmelzkurve Trinitrobenzol-Naphthalin zeigt, daß die erstere Verbindung jedenfalls beständiger sein dürfte als die Verbindung Trinitrobenzol-Naphthalin, welcher Umstand mit der stärker positiven Natur des Anilins gegenüber dem Naphthalin im Einklange steht.

Von den beiden von der Theorie geforderten kryohydratischen Punkten konnte nur der zwischen Trinitrobenzol und der Verbindung Trinitrobenzol-Anilin existierende festgelegt werden. Es liegt bei einer Zusammensetzung von 82 Molekülprozenten Trinitrobenzol und 18 Molekülprozenten Anilin und zeigt einen Schmelzpunkt von 101°. Beim Ersatz von 2 Molekülprozenten Anilin durch Trinitrobenzol war der Schmelzpunkt schon um 20° gestiegen. Wie aus der Tabelle 9, *b*, Zeile 2 und 3 zu ersehen ist, sinkt der Schmelzpunkt vom reinen Anilin beim Ersatz von 0·3 Molekülprozenten, um bei einem Ersatz von 0·7 Molekülprozenten durch Trinitrobenzol wieder

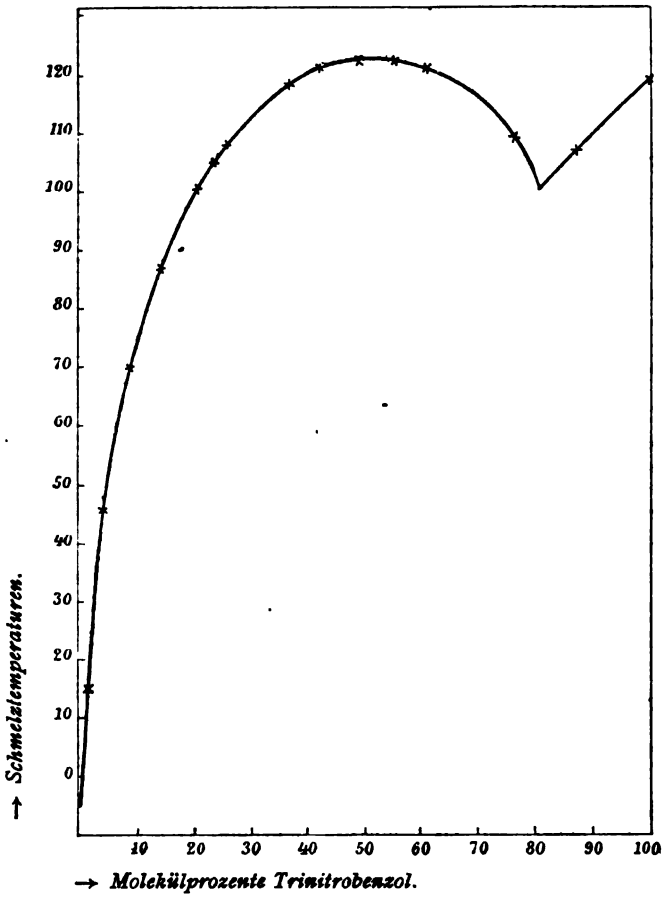


Fig. 9. Schmelzdiagramm von Trinitrobenzol-Anilingemischen.

zu steigen. Der eutektische Punkt zwischen Anilin und der Verbindung Trinitrobenzol-Anilin muß daher eine Zusammensetzung besitzen, die innerhalb eines Gemenges von 0·3 und und 0·7 Molekülprozenten Trinitrotoluol liegt. Die Verbindung beherrscht einen relativ großen Teil der Schmelzkurve von zirka 81·5 Molekülprozenten, hat daher, wie ich eingangs als Bezeichnung vorschlug, ein großes Beständigkeitsintervall.

2. Gleichgewicht zwischen *m*-Dinitrobenzol und Anilin.

In der Literatur finden sich keine Angaben über die Existenz einer Verbindung zwischen diesen beiden Stoffen.

Aufschluß über das Bestehen einer solchen Verbindung gibt uns sofort die Aufnahme des Schmelzdiagramms.

Tabelle 10.

Lösungsgleichgewicht zwischen Dinitrobenzol und Anilin.

a) **Zusatz von Dinitrobenzol zu Anilin.**

Menge Anilin: 8·684 *g*.

Zusatz von Dinitrobenzol	Gewichtsprozente Dinitrobenzol	Molekülprozente Dinitrobenzol	Schmelzpunkt
0·000	0·0	0·0	— 5·5
0·143	1·6	0·9	— 6·0
0·240	2·7	1·5	— 6·0
0·684	7·3	4·2	— 8·0
1·110	11·3	6·6	— 2·0
2·217	21·3	13·3	+14·0
3·900	31·0	19·9	+25·5

b) **Zusatz von Anilin zu Dinitrobenzol.**

Menge Dinitrobenzol: 8·959 *g*.

Zusatz von Anilin	Gewichtsprozente Dinitrobenzol	Molekülprozente Dinitrobenzol	Schmelzpunkt
0·000	100·0	100·0	91·0
0·476	94·9	91·1	85·5
1·106	89·0	81·8	80·0
2·559	77·8	66·0	65·0
4·106	68·5	54·6	53·0
5·769	60·8	46·2	41·5
8·367	51·7	39·0	39·0
10·688	45·6	31·8	37·0
13·344	41·1	28·3	33·0
18·849	32·2	20·8	26·5

Wir sehen, daß die Schmelzkurve von einer Zusammensetzung von 100 Molekülprozenten *m*-Dinitrobenzol, dem Punkt *a* an, stetig fällt, um bei 48 Molekülprozenten einen scharfen Knick *c* zu zeigen. Wir befinden uns also zwischen *a* und *c* auf der Löslichkeitskurve reinen *m*-Dinitrobenzols. Von *c* nach *e* befinden wir uns auf einer anderen Löslichkeitskurve, der, wie wir sehen werden, einer Verbindung Dinitro-

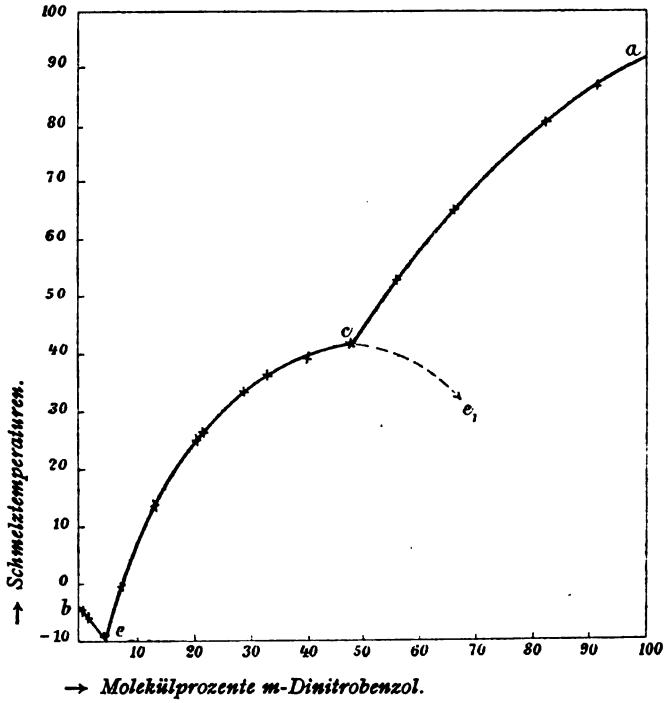


Fig. 10. Lösungsgleichgewicht zwischen Anilin und *m*-Dinitrobenzol.

benzol-Anilin zukommenden Löslichkeitslinie. Das Stück *be* stellt die Löslichkeitskurve reinen Anilins vor.

Wir haben hier einen analogen Fall, wie er von Kurilow[1] bei der Untersuchung der Gleichgewichtsverhältnisse zwischen β-Naphtol und Pikrinsäure beobachtet wurde. Die Löslichkeitslinie reinem *m*-Dinitrobenzols überdeckt den der Verbindung

[1] Kurilow, Zeitschrift für physik. Chemie, *25*, 547 und 673 (1897).

zwischen den beiden Komponenten, hier *m*-Dinitrobenzol-Anilin zukommenden Teil der Schmelzkurve, so daß es weder zur Ausbildung eines Schmelzpunktmaximums bei 50 Molekülprozenten, noch einem eutektischen Punkte kommt. Lediglich ein Knick *c* zeigt an, daß wir uns auf zwei verschiedenen Löslichkeitslinien bewegen. Durch extrapolatorische Verlängerung des Teiles *ec* nach e_1 können wir uns ein Bild der Schmelzkurve machen, wenn dieses Übergreifen der Schmelzkurve nicht einträte.

Als Beweis, daß wir es wirklich mit einer Verbindung zwischen Anilin und Dinitrobenzol zu tun haben, dient folgender Versuch: Für den Fall der Existenz einer Verbindung muß beim Gefrierenlassen einer Schmelze von einer Zusammensetzung, die zwischen *e* und *c* liegt, diese Verbindung von einem Schmelzpunkt von zirka 40° auskristallisieren, während im gegenteiligen Falle sich Kristalle reinen *m*-Dinitrobenzols vom Schmelzpunkt von 91° ausscheiden müßten.

Ein Gemenge von 20 Molekülprozenten *m*-Dinitrobenzol und 80 Molekülprozenten Anilin schieden denn auch in der Tat Kristalle vom Schmelzpunkt 40° aus.

Das Gemenge wurde nämlich etwa zur Hälfte erstarren gelassen, die ausgeschiedenen Kristalle abgesaugt und von der so erhaltenen Kristallmasse in bekannter Weise der Schmelz- beziehungsweise Erstarrungspunkt zu obgenanntem Werte bestimmt.

Es existiert also eine Verbindung zwischen Dinitrobenzol und Anilin. Man kann aber nur einen eutektischen Punkt, den zwischen Anilin und der Verbindung, festlegen. Er liegt bei einer Zusammensetzung von 4 Molekülprozenten *m*-Dinitrobenzol und 96 Molekülprozenten Anilin und hat einen Schmelzpunkt von —8°.

Der zweite von der Theorie verlangte eutektische Punkt zwischen der Verbindung und reinem *m*-Dinitrobenzol fällt mit dem Punkt *c* zusammen.

Betrachten wir den Gang des der Verbindung Dinitrobenzol-Anilin zukommenden realisierbaren Teiles der Schmelzkurve *ce* und vergleichen ihn mit dem analogen Teile der Schmelzkurve der Verbindung Trinitrobenzol und Anilin, so

sehen wir, daß er bedeutend stärker abgeflacht ist als letzterer. Wir sehen also auch hier, daß die Verbindungen der Trinitroderivate in der Schmelze beständiger sind als die der entsprechenden Dinitroderivate. So ist auch das Beständigkeitsintervall der Verbindung ein geringes, eines von nur 44 Molekülprozenten.

3. Gleichgewicht zwischen Nitrobenzol und Anilin.

Die Schmelzpunkte der reinen Stoffe liegen hier relativ niedrig, und zwar von Nitrobenzol bei $+3°$, von Anilin bei $-5{\cdot}5°$. Da wechselseitiger Zusatz beider Stoffe zueinander die Schmelztemperaturen weiterhin erniedrigt, mußte infolge der auftretenden tiefen Temperaturen die Versuchsanordnung etwas geändert werden.

Das Gefäß, in welchem der Schmelzpunkt der durch Zusatz von Anilin zu reinem Nitrobenzol beziehungsweise von Nitrobenzol zu reinem Anilin entstehenden Gemenge bestimmt wurde, brachte ich in einen Luftmantel, der durch ein Gemisch von Äther und Kohlensäure gekühlt war. Unter stetem Rühren mit einem Glasrührer wurde das zu untersuchende Gemenge zum Erstarren und durch Herausnehmen aus dem Luftmantel bei der Zimmertemperatur wieder zum Schmelzen gebracht.

Die Temperaturablesung erfolgte mittels eines selbstgefertigten Eisen-Konstantanthermoelementes. Die eine Lötstelle desselben wurde in schmelzendem Eis dauernd auf $0°$ erhalten, die andere in das Gemenge, dessen Erstarrungstemperatur zu bestimmen war, gebracht. Der durch diese Temperaturdifferenz erzeugte Thermostrom bewirkte, durch ein Siemens-Halske'sches Spiegelgalvanometer geschickt, einen Ausschlag des den Spiegel tragenden Glockenmagneten, der durch ein in einer Entfernung von 2 *m* aufgestelltes Fernrohr mit Skala abgelesen wurde.

Auf Grund der bekannten Tatsache, daß die durch den Ausschlag des Spiegelgalvanometers gemessene Intensität eines Thermostromes proportional ist der Temperaturdifferenz der Lötstellen des Thermoelementes, nahm ich behufs der Messung

der Erstarrungspunkte folgende Eichung vor: Beide Lötstellen wurden in schmelzendes Eis gebracht. Der sich hiebei im Fadenkreuz einstellende Teilstrich entspricht der Temperatur von 0°. Sodann wurde die eine Lötstelle in siedende Kohlensäure, die durch Mischen von Äther mit fester Kohlensäure erzeugt wurde, eingebracht, die andere Lötstelle im schmelzenden Eise belassen. Das Fadenkreuz verschob sich um 210 Teilstriche. Da nach Literaturangaben siedender Kohlensäure eine Temperatur von —78° zukommt, muß man den bei einem beliebigen Erstarrungspunkt beobachteten Galvanometerausschlag dementsprechend mit $\frac{78}{210}$ multiplizieren, um die Erstarrungstemperatur in Graden Celsius zu erfahren. Da es ja nur auf eine Genauigkeit von höchstens Zehntelgraden ankommt, setzte ich den Galvanometerausschlag direkt der Temperatur proportional, ohne für den Ausschlag irgend eine Winkelkorrektur anzubringen.

Nachstehende Tabelle gibt die Versuchsergebnisse wieder. In der vierten Spalte von links ist die Anzahl der Teilstriche des Galvanometerausschlages bei der Erstarrungstemperatur gegeben; durch Multiplikation mit $\frac{78}{210}$ erhalten wir den Wert des Erstarrungspunktes in Celsiusgraden, der in der fünften Spalte eingetragen ist.

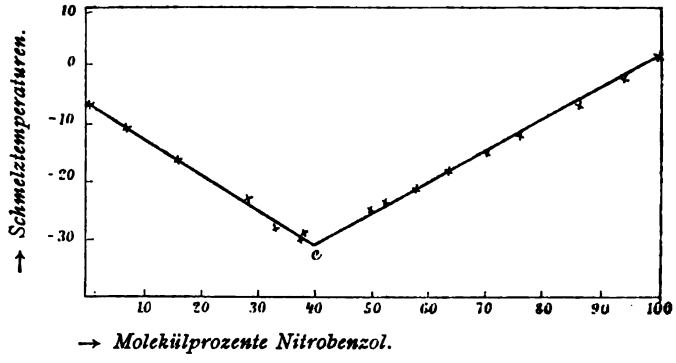


Fig. 11. Lösungsgleichgewicht zwischen Anilin und Nitrobenzol.

Tabelle 11.

Lösungsgleichgewicht zwischen Anilin und Nitrobenzol.

a) **Zusatz von Anilin zu Nitrobenzol.**

Menge Nitrobenzol: 13·034 *g*.

Zusatz von Anilin	Gewichts-prozente Nitrobenzol	Molekül-prozente Nitrobenzol	Galvano-meter-ausschlag	Schmelz-punkt
0·000	100·0	100·0	+ 7·5	+ 2·8
0·646	95·3	94·0	— 2·5	— 0·9
1·847	87·6	86·3	—16·5	— 6·1
3·121	80·6	76·0	—28·0	—10·4
4·364	74·9	69·5	—39·5	—14·7
9·014	59·1	52·4	—70·0	—22·7
16·294	44·4	37·9	—84·0	—29·8
20·564	38·8	32·6	—74·0	—27·5

b) **Zusatz von Nitrobenzol zu Anilin.**

Menge Anilin: 9·418 *g*.

Zusatz von Nitrobenzol	Gewichis-prozente Nitrobenzol	Molekül-prozente Nitrobenzol	Galvano-meter-ausschlag	Schmelz-punkt
0·000	0·0	0·0	—16·5	— 6·1
0·952	9·2	7·2	—27·0	—10·0
2·353	20·0	16·0	—42·0	—15·6
5·007	34·7	28·9	—60·0	—22·3
7·664	44·9	38·3	—78·0	—29·0
9·283	49·6	42·9	—80·0	—29·7
12·693	57·4	50·6	—65·0	—24·1
16·378	63·2	57·0	—55·5	—20·4
20·661	68·7	62·6	—46·5	—17·3

Wie aus dem Verlauf der Schmelzkurve ersichtlich ist, geben Anilin und Nitrobenzol keine Verbindung. Das Bild der Schmelzkurve ist das zweier sich schneidender Gerader mit einem eutektischen Punkte, von einer Zusammensetzung von 41 Molekülprozenten Nitrobenzol und 59 Molekülprozenten Anilin und einem konstanten Schmelzpunkt von 29·8°.

4. Gleichgewicht zwischen Trinitrotoluol und Anilin.

Eine Verbindung von Trinitrotoluol und Anilin war gleichfalls von Hepp[1] beschrieben worden. Die Aufnahme des Schmelzdiagramms zeigte, daß eine Verbindung zwischen je einem Molekül dieser beiden Stoffe existiert.

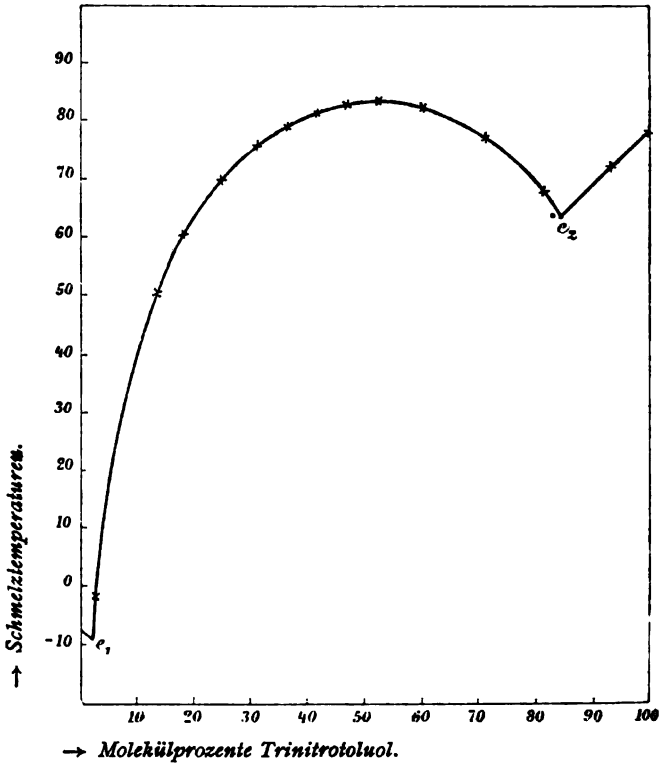


Fig. 12. Schmelzdiagramm von Trinitrotoluol-Anilingemischen.

[1] Liebig's Annalen, *215*, 313 (1882).

Tabelle 12.

Lösungsgleichgewicht zwischen Trinitrotoluol und Anilin.

a) **Zusatz von Anilin zu Trinitrotoluol.**

Menge Trinitrobenzol: 10·559 *g*.

Zusatz von Anilin	Gewichtsprozente Trinitrotoluol	Molekülprozente Trinitrotoluol	Schmelzpunkt
0·000	100·0	100·0	82·0
0·654	96·5	91·9	74·5
1·838	85·2	70·2	78·0
2·939	77·7	58·8	84·0
4·125	71·9	51·2	85·0
5·349	66·4	44·8	85·0
6·360	62·4	40·5	84·0
7·920	57·1	35·3	81·5
10·381	50·4	29·4	77·0

b) **Zusatz von Trinitrotoluol zu Anilin.**

Menge Anilin: 10·071 *g*.

Zusatz von Trinitrotoluol	Gewichtsprozente Trinitrotoluol	Molekülprozente Trinitrotoluol	Schmelzpunkt
0·000	0·0	0·0	— 5·5
0·442	4·2	1·8	— 1·0
1·715	14·5	6·5	+35·0
3·126	23·7	11·3	+52·0
4·837	32·4	16·4	+62·0
7·510	42·7	23·4	+71·0
10·159	50·3	29·3	+77·0

Wir sehen, daß die Abflachung des Schmelzpunktmaximums merklich stärker ist als bei der analogen Trinitrobenzolverbindung, erstere Verbindung daher im Schmelzen in weit stärkerem Maße in ihre Komponenten zerfällt. Gleichwohl reicht der der Verbindung zukommende Teil der Schmelzkurve über ein großes Intervall von e_1 bis e_2, den beiden eutektischen Punkten zwischen der Verbindung Trinitrotoluol-Anilin und ihren Einzelnkomponenten Trinitrotoluol und Anilin; sie liegen bei einer Zusammensetzung von 85 Molekülprozenten beziehungsweise 1·5 Molekülprozenten Trinitrotoluol und zeigen einen Schmelzpunkt von 60 beziehungsweise —8°.

5. Gleichgewicht zwischen Dinitrotoluol und Anilin.

Analog der oben beschriebenen Verbindung Dinitrobenzol-Anilin wäre zu erwarten gewesen, daß auch Dinitrotoluol mit Anilin zu einer Verbindung zusammen tritt.

Ich nahm daher ein Schmelzdiagramm von wechselnden Gemengen dieser beiden Stoffe auf.

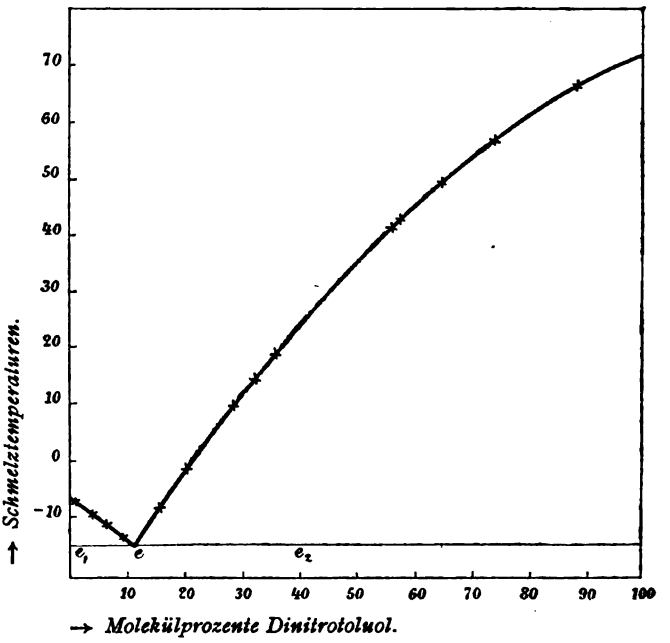


Fig. 13. Schmelzdiagramm von Dinitrotoluol-Anilingemischen.

Tabelle 13.

Gleichgewicht zwischen Dinitrotoluol und Anilin.

a) **Zusatz von Anilin zu Dinitrotoluol.**

Zusatz von Anilin	Gewichtsprozente Dinitrotoluol	Molekülprozente Dinitrotoluol	Schmelzpunkt
α) Menge Dinitrotoluol: 13·286 *g*.			
0·000	100·0	100·0	71·0
0·876	93·8	89·0	65·0
2·417	84·6	74·0	56·0
3·780	77·9	64·2	49·0
5·524	70·7	55·2	41·0
6·814	66·1	49·9	37·0
8·424	61·2	44·6	31·0
10·644	55·5	39·0	24·0
12·648	51·7	35·3	20·0
β) Menge Dinitrotoluol: 7·531 *g*.			
2·884	72·3	57·2	42·0
3·945	65·6	48·7	36·5
5·739	56·7	40·1	26·0
8·034	48·4	32·4	15·0
14·692	33·9	20·8	0·0

b) **Zusatz von Dinitrotoluol zu Anilin.**

Zusatz von Dinitrotoluol	Gewichtsprozente Dinitrotoluol	Molekülprozente Dinitrotoluol	Schmelzpunkt
α) Menge Anilin: 9·065 *g*.			
0·009	0·0	0·0	— 5·5
0·259	2·8	1·4	— 6·0
1·031	10·2	5·5	— 9·0
4·169	31·5	19·0	— 1·0
6·782	42·8	27·7	— 9·0
β) Menge Anilin: 13·692 *g*.			
0·000	0·0	0·0	— 5·5
0·887	6·1	3·2	— 8·0
2·467	15·3	8·4	—11·5
5·045	26·6	15·8	— 6·0
7·083	34·1	20·9	+ 0·0

Wir sehen jedoch, daß bei 50 Molekülprozenten oder in der Nähe von 50 Molekülprozenten weder ein Maximum der Schmelzkurve noch ein Knick derselben zu beobachten ist. Die Löslichkeitskurve von Dinitrotoluol verlauft stetig, wenn auch etwas gekrümmt. Das Schmelzdiagramm weist nur einen eutektischen Punkt bei einer Zusammensetzung von 11 Molekülprozenten Dinitrotoluol und 89 Molekülprozenten Anilin vom Schmelzpunkt —13° auf.

Es deutet dieses Bild des Schmelzdiagramms also darauf hin, daß zwischen den beiden Stoffen keine Verbindung existiert.

Daß dies wirklich der Fall ist, wurde noch auf zwei Wegen bewiesen.

Hätte ich den vielleicht nur schwach ausgeprägten Knick der Schmelzkurve übersehen, der eine Verbindung der beiden Komponenten andeutete, so müßten bei der teilweisen Kristallisation eines Gemenges von Dinitrobenzol und Anilin von einer Zusammensetzung zwischen 11 und 40 Molekülprozenten des ersteren Stoffes sich nicht Kristalle von reinem Dinitrotoluol, sondern solcher der Verbindung Dinitrotoluol-Anilin ausscheiden, denen ein Schmelzpunkt von zirka 35°, der Schmelzpunkt eines Gemenges beider Stoffe von 50 Molekülprozenten, zukommt.

Ein Gemenge von 35·3 Molekülprozenten Dinitrotoluol und 64·7 Molekülprozenten Anilin ließ ich etwa zur Hälfte erstarren und saugte rasch den ausgeschiedenen Kristallbrei ab. Er zeigte einen Schmelzpunkt von 70°, war also reines Dinitrotoluol.

Der zweite Weg, um in einem Schmelzdiagramm Verbindungen nicht zu übersehen, ist der von Tamman vorgeschlagene, die Bestimmung der sogenannten »eutektischen Horizontalen«. Läßt man ein Gemenge zweier Stoffe erstarren, so wird während des Erstarrens die Temperatur immer sinken, weil mit Ausscheidung des einen Stoffes die Mutterlauge immer weniger von ihm enthält. Schließlich hat die Mutterlauge die Zusammensetzung des eutektischen Punktes. Während des Erstarrens eines solchen Gemenges bleibt die Temperatur jedoch konstant. Beim Erstarrenlassen verschiedener Gemenge zweier Stoffe, die keine Verbindung eingehen, wird daher schließlich der Erstarrungspunkt immer bei der Schmelztemperatur des eutektischen Punktes, in unserem speziellen Falle bei —13°, konstant bleiben.

Tragen wir diese konstanten Temperaturen in unsere Zeichnung ein, so erhalten wir dann die Gerade $e_1 e e_2$, die »eutektische Horizontale«. Existiert zwischen beiden Stoffen eine Verbindung, so müßten wir entsprechend den für diesen Fall vorhandenen zwei eutektischen Punkten auch zwei eutektische Horizontale beobachten können.

Das Experiment ergab aber nur eine eutektische Horizontale; es ist kein Zweifel darüber, daß zwischen diesen beiden Stoffen keine Verbindung existiert.

6. Gleichgewicht zwischen Nitrotoluol und Anilin.

Wie in Analogie mit dem Gleichgewicht Anilin-Nitrobenzol zu erwarten war, existiert zwischen diesen beiden eine Verbindung nicht.

Tabelle 14.

Gleichgewicht zwischen Nitrotoluol und Anilin.

a) **Zusatz von Anilin zu Nitrotoluol.**

Menge Nitrotoluol: 9·885 *g*.

Zusatz von Anilin	Gewichtsprozente Nitrotoluol	Molekülprozente Nitrotoluol	Schmelzpunkt
0·000	100·0	100·0	51·3
0·238	97·7	96·6	49·5
1·743	85·0	79·0	39·5
2·612	79·3	72·2	35·0
3·783	72·4	64·0	30·0
5·246	65·3	56·1	24·5
6·280	61·2	51·6	21·0
8·099	55·0	45·4	16·0
10·029	49·6	40·1	10·0
13·080	43·1	34·0	5·0
21·633	31·4	23·7	— 5·5

b) **Zusatz von Nitrotoluol zu Anilin.**

Menge Anilin: 10·475 *g*.

Zusatz von Anilin	Gewichtsprozente Nitrololuol	Molekülprozente Nitrotoluol	Schmelzpunkt
0·000	0·0	0·0	— 5·5
0·550	5·0	3·5	— 8·0
1·840	14·9	10·6	—13·0

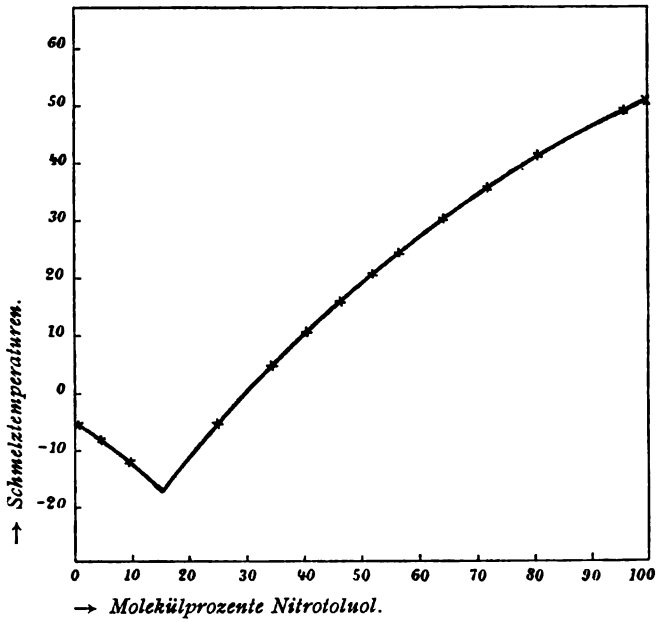


Fig. 14. Lösungsgleichgewicht zwischen Nitrotoluol und Anilin.

Die Schmelzkurve setzt sich aus zwei sich schneidenden Geraden zusammen. Wir beobachten nur einen eutektischen Punkt bei einer Zusammensetzung von 15 Molekülprozenten Nitrotoluol und 85 Molekülprozenten Anilin von einem Schmelzpunkt von —17°.

Zusammenfassung.

1. Es wird gezeigt, daß die Verbindungen der Trinitroderivate mit Naphthalin und Anilin eine größere Beständigkeit zeigen als die analogen Verbindungen der Dinitroderivate, während die Mononitroderivate keine Verbindungen geben. Eine Ausnahmestellung nimmt das Dinitrotoluol ein, das mit Anilin keine Verbindung liefert.

2. Es wird der interessante Fall am Gleichgewicht Naphthalin-Dinitrobenzol beobachtet, daß der einer Verbindung beider Stoffe zukommende Teil der Schmelzkurve annähernd

durch eine Gerade gegeben ist und wird dieser Fall als Fall »Pseudoisomorpher Mischungen« bezeichnet.

3. Die Neigung zweier Stoffe, zu einer Verbindung zusammenzutreten, ist in erster Linie durch die Größe des Unterschiedes zwischen positivem und negativem Charakter der Komponenten gegeben; doch dürfte auch die Stellung der Substituenten von Einfluß sein.

Über die additionellen Verbindungen des Nitrosodimethylanilins

von

R. Kremann.

Aus dem chemischen Institute der Universität Graz.

(Mit 6 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Juli 1904.)

Anläßlich meiner Untersuchungen über im Schmelzen dissoziierende Stoffe berichtete ich unter anderem auch über das Lösungsgleichgewicht zwischen Nitrosodimethylanilin und Anilin. Ich konnte aus dem Verlauf der Schmelzkurve dieser beiden Stoffe zeigen, daß eine Verbindung zwischen 2 Molekülen Nitrosodimethylanilin und einem Molekül Anilin, wie sie in der Literatur beschrieben worden ist,[1] in der Tat existiert. Da nach den Literaturangaben auch *p*-Toluidin mit Nitrosodimethylanilin in gleichen stöchiometrischen Verhältnissen eine Verbindung gibt, war es von Interesse, zu untersuchen, ob auch andere Homologe des Anilins mit der obgenannten Nitrosoverbindung zu additionellen Verbindungen zusammentreten.

Ich nahm deshalb Schmelzdiagramme von Gemengen von Nitrosodimethylanilin einerseits, *p*-Toludin, *o*-Toludin, *m*-Xylidin und β Naphtylamin anderseits auf.

Es zeigte sich aus dem Auftreten von Maxima in der Schmelzkurve, daß in der Tat alle obgenannten Amide mit Nitrosodimethylanilin Verbindungen liefern, wenn auch die

[1] F. Beilstein, Handbuch der anorgan. Chemie, 3. Aufl., 1896, Bd. II, p. 329.

stöchiometrischen Verhältnisse, in welchen die beiden Komponenten zusammentreten, in allen Fällen nicht die gleichen sind.

So treten je ein Molekül von Anilin, *o*-Toluidin und *p*-Toluidin mit 2 Molekülen Nitrosodimethylanilin zu einer Verbindung zusammen, von β-Naphtylamin bilden 3 Moleküle desselben mit 2 Molekülen Nitrosodimethylanilin eine Verbindung.

Das *m*-Xylidin bietet den interessanten Fall, daß es in zwei verschiedenen stöchiometrischen Verhältnissen mit Nitrosodimethylanilin sich vereinigen kann.

Es existiert eine Verbindung von 3 Molekülen *m*-Xylidin und 2 Molekülen Nitrosodimethylanilin und eine Verbindung von 3 Molekülen *m*-Xylidin und einem Molekül Nitrosodimethylanilin.

Nach diesen Versuchsergebnissen scheint mir der Schluß nicht unerlaubt, daß es eine allgemeine Eigenschaft des Nitrosodimethylanilins zu sein scheint, mit Amiden additionelle Verbindungen zu liefern.

Die Fähigkeit des Nitrosodimethylanilins, mit Phenol zusammenzutreten, wie sie diesem Stoffe gemäß Literaturangaben zukommt und durch den Verlauf des von mir aufgenommenen Schmelzdiagrammes dieser beiden Stoffe erwiesen wurde, findet eine einfache Erklärung. Wie wir wissen, geben Phenol und Anilin eine additionelle Verbindung. Nitrosodimethylanilin ist ein substituiertes Anilin, dessen basische Natur durch Eintritt einer sauren Nitrosogruppe und zweier positiver Methylgruppen im großen ganzen relativ wenig verändert werden dürfte und bildet daher mit Phenol ebenso wie Anilin additionelle Verbindungen, zumal es nach Untersuchungen, über welche ich nächstens berichten werde, eine ganz allgemeine Eigenschaft der Phenole zu sein scheint, mit Amiden additionelle Verbindungen zu liefern. Wohl aber bietet die Fähigkeit des basischen Nitrosodimethylanilins, mit Amiden zu Verbindungen zusammenzutreten, ein gewisses Interesse.

Es liegt der Gedanke nahe, in der sauren Nitrosogruppe den Träger dieser Fähigkeit zu sehen, da die Affinität zwischen reinen Amiden, in diesem Falle Dimethylanilin und Anilin oder das betreffende Homologe, nur sehr gering sein dürfte. Ist

diese Annahme richtig, so müßte Nitrosobenzol um so eher mit Anilin zu einer Verbindung zusammentreten, da ihm infolge Fehlens der alkylierten Amidogruppe ein negativerer Charakter zukommt als dem Nitrosodimethylanilin. Gleichwohl ergab die Aufnahme eines Schmelzdiagramms zwischen Nitrosobenzol und Anilin, daß eine Verbindung zwischen diesen beiden Stoffen nicht existiert: Die Schmelzkurve ist durch zwei sich schneidende, angenäherte Gerade gegeben.

Dieses Verhalten des Nitrosobenzols zeigt, daß die Fähigkeit des Nitrosodimethylanilins, mit Amiden additionelle Verbindungen zu liefern, dieser Verbindung als solcher zukommt und nicht, wie man erwarten könnte, in dem Unterschiede der basischen Eigenschaften zwischen Nitrosodimethylanilin und den untersuchten Amiden seinen Grund hat.

Es scheint also, wie ich gelegentlich meiner Untersuchungen »Über den Einfluß von Substitution in den Komponenten binärer Gleichgewichte« schon andeutete, eine ganz spezifische Eigenschaft gewisser chemischer Verbindungen zu sein, miteinander additionelle Verbindungen zu liefern, die ihren Grund durchaus nicht im positiven beziehungsweise negativen Charakter der Komponenten zu haben braucht.

Experimenteller Teil.

Die Aufnahme der Schmelzdiagramme erfolgte in der bekannten, von mir in voranstehenden Abhandlungen ausführlich beschriebenen Weise. Bemerkt sei nur, daß in den hier besprochenen Fällen die Gleichgewichtstemperaturen nur innerhalb einer Genauigkeit von ganzen Graden bestimmt werden konnte, da die dunkelstahlblaue bis dunkelbraune Farbe der Schmelzflüsse die Bestimmung der Gleichgewichtstemperaturen ungemein erschwert.

Das angewandte Nitrosodimethylanilin wurde in bekannter Weise aus Dimethylanilin dargestellt. Der Erstarrungspunkt war 86·0°.

Die zu den Gleichgewichtsbestimmungen verwendeten, von Kahlbaum bezogenen Amide wurden teilweise durch fraktionierte Destillation, teilweise durch Umkristallisieren aus

Alkohol gereinigt, bis sie konstanten Siedepunkt beziehungsweise konstanten Erstarrungspunkt zeigten.

1. Gleichgewichte zwischen *p*-Toluidin und Nitrosodimethylanilin.

Die Aufnahme des Schmelzdiagrammes ergab, daß eine Verbindung zwischen 2 Molekülen Nitrosodimethylanilin und einem Molekül *p*-Toluidin besteht.

Tabelle 1.

Lösungsgleichgewicht zwischen Nitrosodimethylanilin und *p*-Toluidin.

a) **Zusatz von *p*-Toluidin zu Nitrosodimethylanilin.**

Menge Nitrosodimethylanilin: 8·826 *g*.

Zusatz von *p*-Toluidin	Gewichtsprozente Nitrosodimethylanilin	Molekülprozente Nitrosodimethylanilin	Schmelzpunkt
0·000	100·0	100·0	86·0
0·397	95·7	94·0	82·0
1·012	89·7	86·2	75·0
1·579	84·9	80·1	68·5
1·994	81·6	76·0	63·7
2·466	78·2	71·8	58·0
3·076	74·2	67·1	50·0
3·560	71·2	63·9	48·5
4·029	68·7	61·0	48·0
4·646	65·6	57·6	47·0
5·594	61·2	52·9	45·0
6·710	56·8	48·4	41·5
7·904	52·7	44·3	38·0
9·870	47·2	38·9	35·0
12·288	41·8	33·9	32·0
16·297	35·1	27·9	28·5

b) **Zusatz von Nitrosodimethylanilin zu *p*-Toluidin.**

Menge *p*-Toluidin: 9·752 *g*.

Zusatz von Nitroso-dimethyl-anilin	Gewichts-prozente Nitroso-dimethyl-anilin	Molekül-prozente Nitroso-dimethyl-anilin	Schmelz-punkt
0·000	0·0	0·0	43·0
0·513	5·0	3·6	40·0
2·287	19·0	14·3	35·0
4·304	30·6	23·9	29·0
6·062	38·3	30·7	30·0
8·024	45·1	36·9	34·0

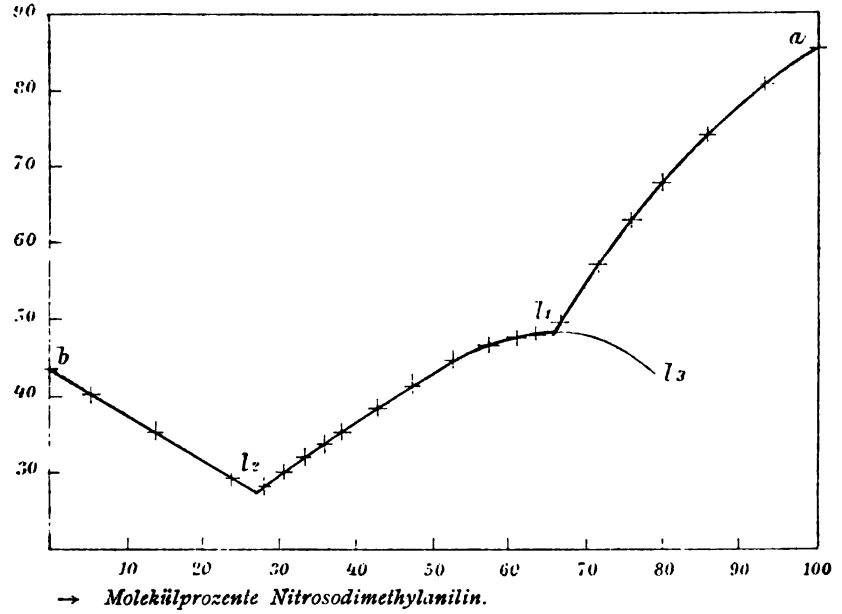


Fig. 1. Schmelzdiagramm von *p*-Toluidin-Nitrosodimethylanilingemengen.

Infolge Übergreifens der Löslichkeitslinie reinen Nitrosodimethylanilins al_1 über die der Verbindung Nitrosodimethylamin-*p*-Toluidin l_1l_2 erscheint das Maximum der Schmelzkurve

nicht vollends ausgeprägt. Verlängert man jedoch $l_1 l_2$ über l_1 hinaus gegen l_3, so sieht man deutlich, daß das Maximum der Schmelzkurve bei 66·6 Molekülprozenten Nitrosodimethylanilin liegt, eine Verbindung also in obgenanntem stöchiometrischen Verhältnis existiert.

Aus dem relativ geringen Grade der Abflachung des Maximums der Schmelzkurve können wir annehmen, daß die Verbindung in der Schmelze nur zu geringem Teil in ihre Komponenten gespalten ist.

Der eutektische Punkt zwischen der Verbindung Nitrosodimethylanilin-*p*-Toludin und *p*-Toluidin liegt bei einer Zusammensetzung von 27 Molekülprozenten *p*-Toluidin und 73 Molekülprozenten Nitrosodimethylanilin. Er hat einen Schmelzpunkt von 28°. Der eutektische Punkt zwischen der Verbindung und Nitrosodimethylanilin fällt mit dem Maximum der Schmelzkurve bei 66·6 Molekülprozenten Nitrosodimethylanilin und 33·4 Molekülprozenten *p*-Toluidin zusammen und hat einen Schmelzpunkt von 48·5°.

2. Gleichgewicht zwischen *o*-Toluidin und Nitrosodimethylanilin.

Die Aufnahme eines Schmelzdiagrammes von Gemengen dieser beiden Stoffe ergab, daß eine Verbindung zwischen 2 Molekülen Nitrosodimethylanilin und einem Molekül *o*-Toluidin existiert, da wir bei einer Zusammensetzung von 66 Molekülprozenten Nitrosodimethylanilin ein Maximum der Schmelzkurve beobachten (Tabelle 2 und Fig. 2). Der Grad der Abflachung dieses Maximums ist genau derselbe wie bei dem Maximum des von mir gelegentlich meiner Untersuchungen über das Schmelzen dissoziierender Stoffe und deren Dissoziationsgrad in der Schmelze mitgeteilten Schmelzdiagrammes zwischen Anilin und Nitrosodimethylanilin. Übereinander gelegt decken sich nämlich die den betreffenden Verbindungen angehörigen Teile der beiden Schmelzdiagramme vollständig. Wir können also schließen, daß die Verbindungen des Nitrosodimethylanilins mit Anilin und mit *p*-Toluidin in der Schmelze denselben Dissoziationsgrad besitzen. Der eutektische Punkt

zwischen Nitrosodimethylanilin und der Verbindung Nitrosodimethylanilin-*o*-Toluidin liegt bei einer Zusammensetzung von 74 Molekülprozenten Nitrosodimethylanilin und 26 Molekülprozenten *o*-Toluidin und hat einen Schmelzpunkt von 67°.

Tabelle 2.

Lösungsgleichgewicht zwischen Nitrosodimethylanilin und *o*-Toluidin.

a) **Zusatz von Nitrosodimethylanilin zu *o*-Toluidin.**

Menge *o*-Toluidin: 9·278 *g*.

Zusatz von Nitrosodimethylanilin	Gewichtsprozente Nitrosodimethylanilin	Molekülprozente Nitrosodimethylanilin	Schmelzpunkt
0·000	0·0	0·0	—
0·720	7·2	5·2	−17·0
1·351	12·7	9·4	− 2·0
2·176	19·0	14·3	+15·0
2·940	24·0	18·4	+28·0

b) **Zusatz von *o*-Toluidin zu Nitrosodimethylanilin.**

Menge Nitrosodimethylanilin: 7·850 *g*.

Zusatz von *o*-Toluidin	Gewichtsprozente Nitrosodimethylanilin	Molekülprozente Nitrosodimethylanilin	Schmelzpunkt
0·000	100·0	100·0	86·5
0·757	91·2	88·1	77·0
1·824	81·2	75·4	68·0
2·934	72·8	65·6	70·0
4·528	63·4	55·1	67·0
6·020	56·6	48·2	64·0
8·311	48·6	40·2	57·0
12·933	37·8	30·2	46·0
20·497	27·7	21·5	31·0

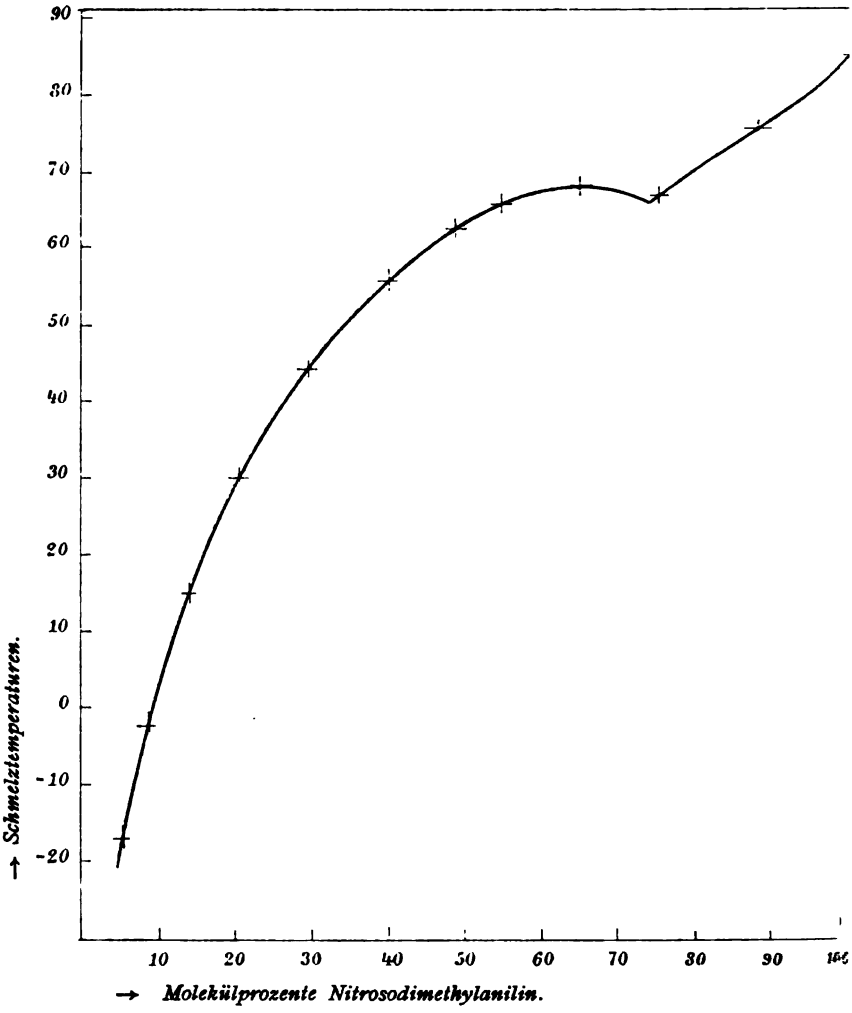


Fig. 2. Schmelzdiagramm von Nitrosodimethylanilin-*o*-Toluidingemengen.

Der eutektische Punkt zwischen *o*-Toluidin und Nitrosodimethylanilin hat eine Zusammensetzung zwischen 0 und 5 Molekülprozenten Nitrosodimethylanilin und liegt unterhalb einer Temperatur von —18°.

Die genaue Zusammensetzung und Erstarrungstemperatur wurde nicht ermittelt, da innerhalb genannten Intervalles mit Eis-Kochsalzmischung kein Erstarren eintrat.

3. Gleichgewicht zwischen *m*-Xylidin und Nitrosodimethylanilin.

Die Aufnahme des Schmelzdiagrammes von Gemengen dieser beiden Stoffe ergab hier den interessanten Fall, daß zwei Maxima der Schmelzkurve auftreten, und zwar bei 25 und bei 60 Molekülprozenten Anilin.

Tabelle 3.

Lösungsgleichgewicht zwischen Nitrosodimethylanilin und *m*-Xylidin.

a) **Zusatz von *m*-Xylidin zu Nitrosodimethylanilin.**

Zusatz von *m*-Xylidin in Gramm	Gewichtsprozente Nitrosodimethylanilin	Molekülprozente Nitrosodimethylanilin	Schmelzpunkt
α) Menge Nitrosodimethylanilin: 9·199 *g*.			
0·000	100·0	100·0	86·0
0·232	97·6	97·0	84·0
0·806	92·0	90·2	79·0
1·960	82·4	79·0	68·0
6·445	58·8	54·8	47·0
8·526	51·9	46·5	44·0
11·424	44·6	39·4	38·0
β) Menge Nitrosodimethylanilin: 7·274 *g*.			
1·739	80·7	77·1	65·0
2·125	77·4	73·5	61·0
2·475	74·6	70·3	57·0
2·950	71·2	66·6	52·0
3·272	68·9	64·2	48·0
8·393	46·4	40·2	38·0

Zusatz von *m*-Xylidin in Gramm	Gewichtsprozente Nitrosodimethylanilin	Molekülprozente Nitrosodimethylanilin	Schmelzpunkt
γ) Menge Nitrosodimethylanilin: 3·289 *g*.			
6·104	35·0	30·3	29·0
7·693	29·0	25·4	26·0
11·103	22·8	19·7	24·0
13·194	20·1	16·8	23·0
16·365	16·8	14·0	21·0
19·533	14·4	12·0	15·0
25·205	11·5	9·5	11·0
δ) Menge Nitrosodimethylanilin: 6·112 *g*.			
2·384	71·9	67·4	52·0
3·693	62·4	57·2	47·5
4·639	56·9	51·6	46·5
6·660	47·9	42·6	39·5
9·673	38·7	33·7	30·5
11·740	34·2	29·6	26·0
15·807	27·9	23·8	26·0
19·118	24·2	20·5	24·0

b) **Zusatz von Nitrosodimethylanilin zu *m*-Xylidin.**

Menge *m*-Xylidin: 9·925 *g*.

Zusatz von Nitrosodimethylanilin	Gewichtsprozente Nitrosodimethylanilin	Molekülprozente Nitrosodimethylanilin	Schmelzpunkt
0·000	0·0	0·0	kein Erstarren bei —19°
0·326	3·2	2·6	—11·0
0·839	7·8	6·4	— 3·0
1·779	15·2	12·6	+17·0
3·023	23·3	19·7	+24·0

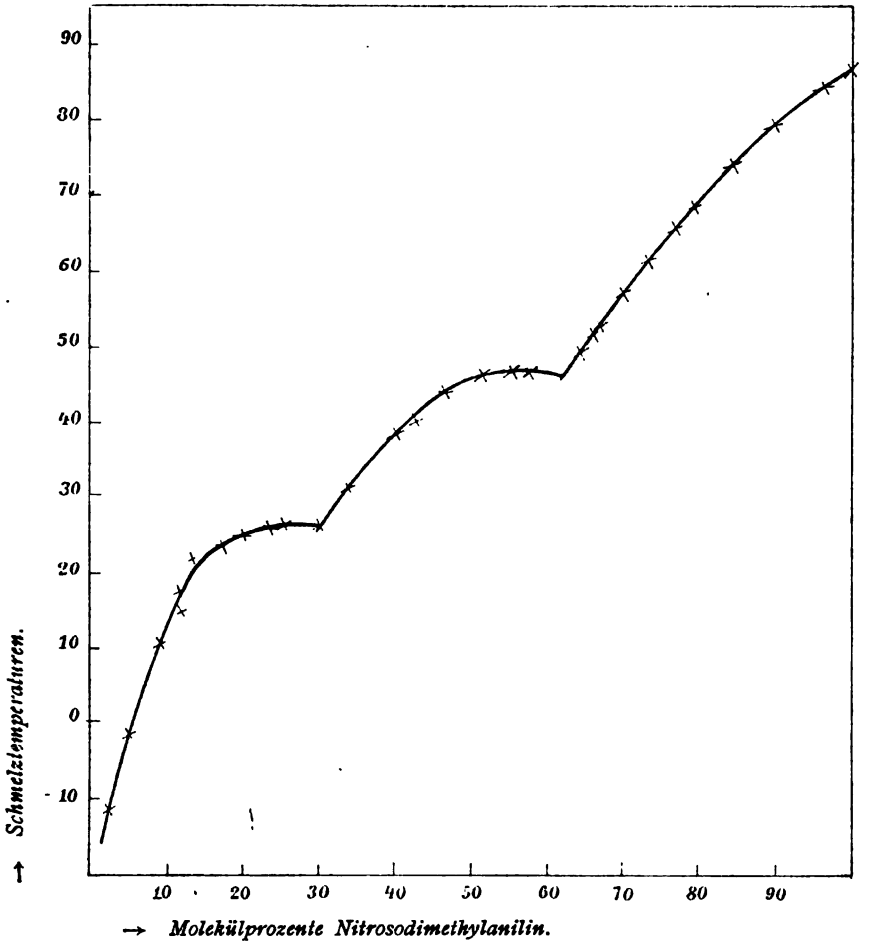


Fig. 3. Schmelzdiagramm zwischen Gemengen Nitrosodimethylanilin und *m*-Xylidin.

Es existiert also sowohl eine Verbindung zwischen 3 Molekülen *m*-Xylidin und einem Molekül Nitrosodimethylanilin als auch eine Verbindung zwischen 3 Molekülen Nitrosodimethylanilin und 2 Molekülen *m*-Xylidin. Ersterer kommt ein Schmelzpunkt von 26·0°, letzterer ein solcher von 48·0° zu.

Die Theorie verlangt für einen solchen Fall drei eutektische Punkte.

Der erste, zwischen reinem Nitrosodimethylanilin und der Verbindung aus 2 Molekülen *m*-Xylidin und 3 Molekülen Nitrosodimethylanilin, liegt bei einer Zusammensetzung von 63 Molekülprozenten Nitrosodimethylanilin und hat einen Schmelzpunkt von 46·5°.

Der zweite eutektische Punkt zwischen beiden obgenannten Verbindungen entspricht einer Zusammensetzung von 30 Molekülprozenten Nitrosodimethylanilin und 70 Molekülprozenten *m*-Xylidin und hat einen Schmelzpunkt von 25°.

Der dritte eutektische Punkt zwischen der Verbindung, die aus 3 Molekülen *m*-Xylidin und einem Molekül Nitrosodimethylanilin besteht, und reinem *m*-Xylidin liegt zwischen 0 und 2·6 Molekülprozenten Nitrosodimethylanilin und hat einen Schmelzpunkt unterhalb —11°. Er konnte nicht genauer festgelegt werden, da innerhalb dieses Intervalles Mischungen der beiden untersuchten Stoffe infolge der auftretenden Überkaltungserscheinungen in Eis-Kochsalzkältemischung nicht zum Erstarren gebracht werden konnten.

4. Gleichgewicht zwischen β-Naphtylamin und Nitrosodimethylanilin.

Die Aufnahme des Schmelzdiagrammes von Gemengen dieser beiden Stoffe ergab, daß die Schmelzkurve ein sehr stark abgeflachtes Maximum bei einer Zusammensetzung von 60 Molekülprozenten Nitrosodimethylanilin und 40 Molekülprozenten β-Naphtylamin aufweist (Tabelle 4 und Fig. 4).

Es existiert also eine Verbindung zwischen 3 Molekülen Nitrosodimethylanilin und 2 Molekülen β-Naphtylamin, die in ihrer Schmelze in recht beträchtlichem Maße in ihre Komponenten gespalten sein muß. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 86°.

Die beiden eutektischen Punkte zwischen der Verbindung und β-Naphtylamin einerseits, Nitrosodimethylanilin anderseits liegen bei einer Zusammensetzung von 35 und 82 Molekülprozenten Nitrosodimethylanilin und weisen Schmelzpunkte von 81° beziehungsweise 75° auf.

Tabelle 4.

Lösungsgleichgewicht zwischen Nitrosodimethylanilin und Naphtylamin.

a) **Zusatz von Naphtylamin zu Nitrosodimethylanilin.**

Menge Nitrosodimethylanilin: 8·849 *g*.

Zusatz von Naphtylamin	Gewichtsprozente Nitrosodimethylanilin	Molekülprozente Nitrosodimethylanilin	Schmelzpunkt
0·000	100·0	100·0	86·0
0·581	93·8	93·5	82·0
1·722	83·7	83·0	74·5
2·927	75·2	74·3	81·5
4·108	68·3	67·2	85·0
5·142	63·3	62·1	86·0
6·735	56·8	55·6	86·0
8·833	50·0	48·8	85·5
11·120	44·3	43·1	84·5
12·833	40·8	39·7	83·0

b) **Zusatz von Nitrosodimethylanilin zu Naphtylamin.**

Menge Naphtylamin: 8·616 *g*.

Zusatz von Nitrosodimethylanilin	Gewichtsprozente Nitrosodimethylanilin	Molekülprozente Nitrosodimethylanilin	Schmelzpunkt
0·000	0·0	0·0	110·0
0·474	5·2	5·0	107·0
1·291	13·3	12·8	102·0
2·430	22·0	21·2	96·0
3·600	29·5	28·5	88·5
5·139	37·4	36·3	81·0
6·419	42·8	41·6	83·5

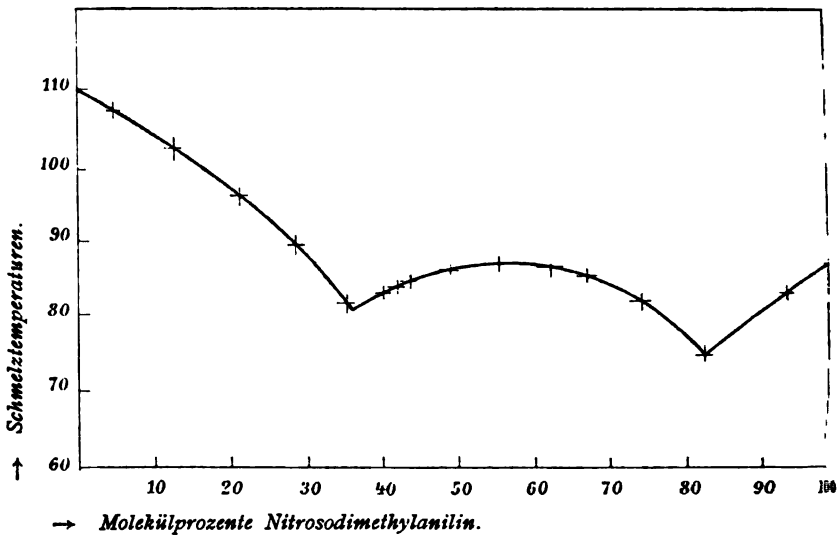


Fig. 4. Schmelzdiagramm von Nitrosodimethylanilin und β-Naphtylamin-gemengen.

5. Gleichgewicht zwischen Phenol und Nitrosodimethylanilin.

In der Literatur findet sich eine Angabe, daß man eine Verbindung zwischen 2 Molekülen Nitrosodimethylanilin und einem Molekül Anilin durch Kristallisation der beiden Komponenten aus siedendem Wasser in Form brauner Nadeln erhält.[1]

Das Schmelzdiagramm von Gemengen der beiden Stoffe ergab, diese Angabe bestätigend, daß bei einer Zusammensetzung von 66·6 Molekülprozenten Nitrosodimethylanilin und 34·5 Molekülprozenten Phenol ein Maximum der Schmelzkurve auftritt. Es entspricht einem Schmelzpunkte von 91° und ist merklich abgeflacht, stärker als dies bei den Schmelzkurven Nitrosodimethylanilin-Anilin und Nitrosodimethylanilin-*o*-Toludin der Fall ist.

---

[1] F. Beilstein, Handbuch der organischen Chemie, 3. Aufl., 1896, Bd. II, 330.

Tabelle 5.

Lösungsgleichgewicht zwischen Nitrosodimethylanilin und Phenol.

a) **Nitrosodimethylanilin; Zusatz von Phenol.**

Zusatz von Phenol	Gewichtsprozente Nitrosodimethylanilin	Molekülprozente Nitrosodimethylanilin	Schmelzpunkt
α) Menge Nitrosodimethylanilin: 12·515 *g*.			
0·000	100·0	100·0	86·0
0·446	96·5	94·5	82·0
0·945	93·0	89·3	77·0
2·119	85·5	78·7	86·0
3·375	79·2	70·5	90·0
4·467	73·7	63·7	91·0
β) Menge Nitrosodimethylanilin: 9·404 *g*.			
2·965	76·0	66·5	90·5
4·303	68·6	57·7	90·0
6·841	57·9	46·3	85·0
10·079	48·3	36·9	75·0
13·803	40·5	29·9	58·0
19·591	32·4	23·1	24·0
γ) Menge Nitrosodimethylanilin: 9·360 *g*.			
0·979	90·5	85·6	79·0
2·067	81·9	73·9	89·0
3·167	74·7	64·9	91·0
4·819	66·0	54·9	89·0
6·487	59·0	47·5	86·5
8·966	51·0	39·5	78·0

b) **Phenol; Zusatz von Nitrosodimethylanilin.**

Menge Phenol: 16·133 *g*.

Zusatz von Nitroso-dimethyl-anilin	Gewichts-prozente Nitroso-dimethyl-anilin	Molekül-prozente Nitroso-dimethyl-anilin	Schmelz-punkt
0·000	0·0	0·0	41·5
0·205	1·2	0·8	40·5
0·380	2·3	1·4	40·0
0·766	4·5	2·9	38·7
1·373	7·8	5·1	36·7
1·920	10·6	6·9	34·5
3·026	15·8	10·5	29·0
3·950	19·7	13·4	24·5
9·052	35·7	25·8	44·0

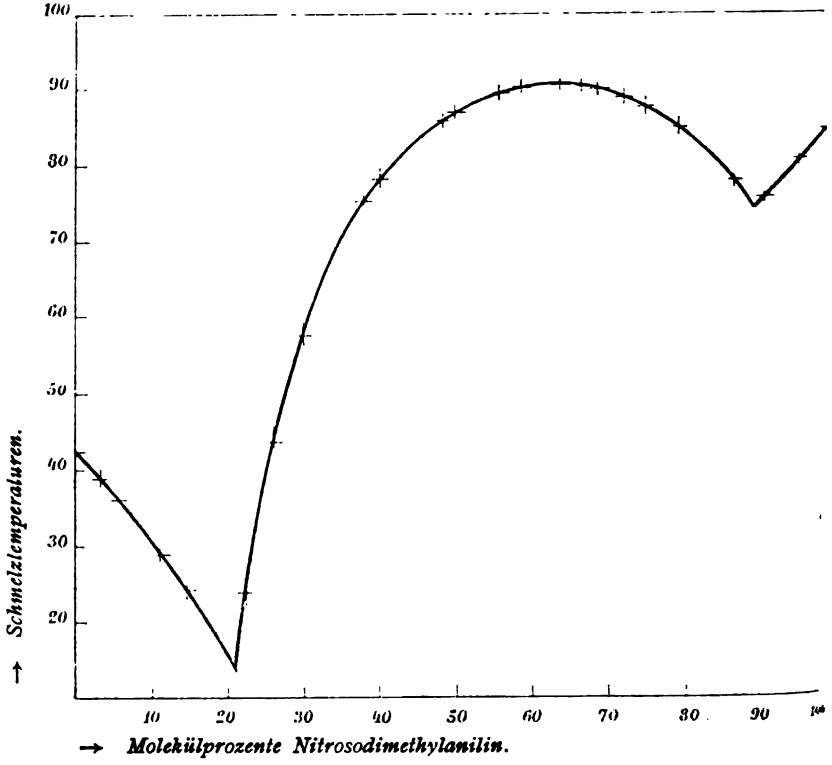


Fig. 5. Schmelzdiagramm von Gemengen von Nitrosodimethylanilin und Phenol.

Es schmilzt die Verbindung Phenol-Nitrosodimethylanilin daher unter stärkerem inneren Zerfall als die Verbindungen von Nitrosodimethylanilin mit obgenannten beiden Amiden.

Die eutektischen Punkte zwischen der Verbindung und Phenol einerseits und Nitrosodimethylanilin anderseits liegen bei einer Zusammensetzung von 21 und 88 Molekülprozenten Nitrosodimethylanilin und weisen Schmelzpunkte von 24 und 74° auf.

6. Gleichgewicht zwischen Nitrosobenzol und Anilin.

Wie im theoretischen Teil erörtert wurde, wäre es zu erwarten gewesen, daß diese beiden Stoffe eine Verbindung miteinander eingehen würden. Ob eine solche existiert, darüber entscheidet leicht die Aufnahme eines Schmelzdiagrammes.

Das zu diesem Zwecke verwendete Nitrosobenzol stellte ich nach der Vorschrift von Kalle & Comp.[1] durch Oxydation von Phenylhydroxylamin mit saurer Kaliumbichromatlösung bei 0° her und reinigte es durch Destillation im Wasserdampfstrom. Es hatte einen konstanten Erstarrungspunkt von 63·5°.

Tabelle 6.

Lösungsgleichgewicht zwischen Nitrosobenzol und Anilin.

a) **Zusatz von Anilin zu Nitrosobenzol.**

Zusatz von Anilin	Gewichtsprozente Nitrosobenzol	Molekülprozente Nitrosobenzol	Schmelzpunkt
α) Menge Nitrosobenzol: 6·813 *g*.			
0·000	100·0	100·0	63·5
1·914	78·0	76·4	52·5
3·980	63·1	59·8	42·0
6·315	51·9	48·4	32·0

[1] D. R. P. 89.978.

Zusatz von Anilin	Gewichtsprozente Nitrosobenzol	Molekülprozente Nitrosobenzol	Schmelzpunkt
8·860	43·5	40 1	22·0
11·132	38·0	34·8	15·0
14·453	32·0	29·1	8·5
18·453	27·0	24·3	— 3·0
24·767	21·6	19·3	—12·0
β) Menge Nitrosobenzol: 8·135 *g*.			
0·000	100·0	100·0	63·5
3·089	72·5	69·7	48·0
5·330	60·4	57·0	38·5
8·992	47·5	44·0	27·5

b) **Zusatz von Nitrosobenzol zu Anilin.**

Menge Anilin: 7·446 *g*.

Zusatz von Nitrosobenzol	Gewichtsprozente Nitrosobenzol	Molekülprozente Nitrosobenzol	Schmelzpunkt
0·000	0·0	0·0	— 6·0
0·425	5·4	4·7	— 7·5
0·782	9·5	8·4	— 9·0
1·123	13·1	11·6	—10·0
2·964	28·5	25·7	— 1·0
4·174	35·9	32·7	+10·0

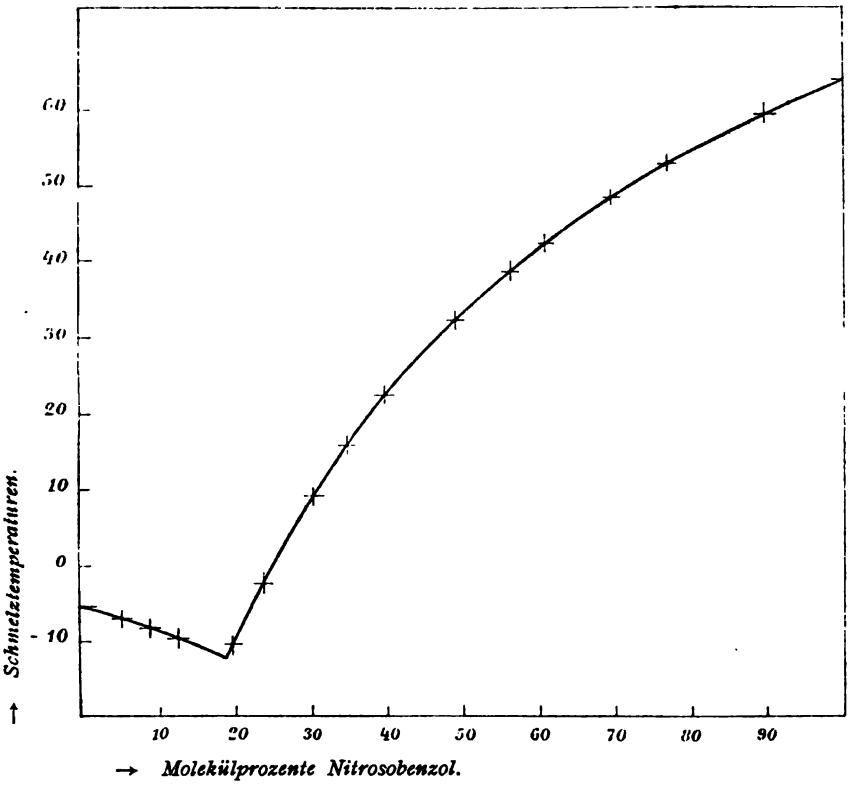


Fig. 6. Schmelzdiagramm von Gemengen Nitrosobenzol und Anilin.

Wie wir sehen, zeigt die Schmelzkurve weder ein Maximum noch einen Knick. Sie setzt sich aus zwei sich in einem Punkte schneidenden Linien, den Löslichkeitslinien reinen Anilins und reinen Nitrosobenzols zusammen.

Der eutektische Punkt hat eine Zusammensetzung von 19 Molekülprozenten Anilin und 81 Molekülprozenten Nitrosobenzol und hat einen Schmelzpunkt von —13°.

Es existiert also eine Verbindung zwischen Nitrosobenzol und Anilin nicht.

REGISTER.

MA 2 19 91

Autoren-Register.

A.

Alexander, Th.: Über die Kondensation von Aminoaceton und Benzaldehyd. 1073—1080.

Andreasch, R.: Über einige Phtalylderivate der α-Aminopropionsäure. 774—784.

Andreasch, R. und **Zipser** A.: Über substituierte Rhodaninsäuren und deren Aldehydkondensationsprodukte (II. Mitteilung). 159—180.

B.

Bamberger, M. und **Landsiedl,** A.: Zur Chemie der Sellerie (Apium graveolens) (I. Mitteilung). 1030—1034.

Bauer, Fr.: Über die Einwirkung von Schwefelsäure auf Butan-1, 3-diol. 1—11.

Bier, F.: Kristallform der beiden isomeren Methylester der *o*-Benzoylbenzoesäure. 479 und 480.

Billitzer, J.: Zum Begriffe der chemischen Valenz. 745—773.

Blau, A., siehe Cohn P. und Blau A.

Breyer, O.: Pyrogalloldimethyläther 509 u. f.

C.

Cihlar, M.: Der synthetische Isopropylaeetaldehyd und seine Kondensationsprodukte. 149—158.

Cohn, P. und **Blau** A.: Über substituierte Benzaldehyde (*o*-Chlor-*m*-Nitrobenzaldehyd und Dimethyl-*o*-amidobenzaldehyd). 365—374.

D.

Ditmar, R.: Über eine Aufspaltung des Kautschukkolloidmoleküls und Umwandlung in einen zyklischen Kohlenwasserstoff (I. Mitteilung). 464 bis 474.

Doht, R.: Studien über Monojodphenylharnstoffe (I. Mitteilung). 943—965.

Donau, J.: Über die Bildung von Magneteisenstein beim Erhitzen von Eisen im Kohlensäurestrom. 181—187.

Donau, J.: Mikrochemischer Nachweis des Goldes mittels kolloidaler Färbung der Seidenfaser. 545—554.

— Über die Färbung der Boraxperle durch kolloidal gelöste Edelmetalle. 913—918.

E.

Emich, F.: Notizen über einige Titan- und Zinnverbindungen. 907—912.

F.

Fanto, R.: Zur Theorie des Verseifungsprozesses. 919—928.

Fortner, M.: Über 2-Benzoylfluoren und über Reten. 443—452.

Franke, Ad. und **Kohn** M.: Über eine kondensierende Wirkung des Magnesiumäthyljodides. 865—870.

Fritsch, R., siehe Lippmann E. und Fritsch R.

G.

Galitzenstein, E. G.: Über das Umwandlungsprodukt des Trimethylbrasilons. 880—884.

— Über die Produkte der reduzierenden Acetylierung des Brasileins. 884 bis 888.

Glaser, E.: Über die Einwirkung von Blausäure auf Methyloldimethylacetaldehyd. 46—54.

Glogau, A.: Über die Konstitution der Phtalonmethylestersäure. 391—396.

Goldschmiedt, G. und **Lipschitz** A.: Über isomere Ketonsäureester. 1164 bis 1176.

Grafe, V.: Untersuchungen über die Holzsubstanz vom chemisch-physiologischen Standpunkte. 987—1029.

Gröger, M.: Über die Chromate von Zink und Cadmium. 520—536.

H.

Heinisch, W. und **Zellner** J.: Zur Chemie des Fliegenpilzes (Amanita muscaria L.). 537—543.

Hemmelmayr, F., v.: Über die Einwirkung von Salpetersäure auf β-Resorcylsäure und einige Derivate der letzteren. 21—45.

— Über das Ononin. (III. Mitteilung). 555—582.

Henrich, F. und **Wirth** A.: Über Stereoisomerie bei den Oximen des Dypnons (Diphenyl-1-Methylpropenons-3). 423—442.

Herrmann, P.: Über die Einwirkung von Calciumhydroxyd auf Isobutyraldehyd. 188—196.

Herzig, J. und **Pollak** J.: Über die isomeren Pyrogalloläther (II. Mitteilung.) 501—519.

Herzig, J. und **Pollak** J.: Über die isomeren Pyrogalloläther (III. Mitteilung). 808—816.
— Über Brasilin und Hämatoxylin (VIII. Mitteilung). 871—893.
Herzig, J. und **Tscherne** R.: Über Gallo- und Resoflavin. 603—610.
Hlawatsch, C.: Kristallform des *p*-Jodacetanilids. 949—953.

K.

Kaas, K.: Zur Konstitution des β-*i*-Cinchonicins. 1145—1152.
Kadiera, V.: Über die Einwirkung von Schwefelsäure auf Butan 1, 3-diol. 332 bis 340.
Kirchbaum, F. M. A.: Einwirkung von Pottasche auf Isobutyraldehyd. 249 bis 266.
Klimont, J.: Über die Zusammensetzung des Fettes aus Früchten der Dipterocarpusarten. 929—932.
Kohn, M.: Über einige Derivate des Diacetonalkamins. 135—148.
— Über Derivate des Diacetonalkamins (II. Mitteilung). 817—849.
— Über Derivate des Diacetonalkamins (III. Mitteilung). 850—864.
— siehe auch Franke Ad. und Kohn M.
Kremann, R.: Über das Schmelzen dissoziierender Stoffe und deren Dissoziationsgrad in der Schmelze. (Erster Teil). 1215—1269.
— Über den Einfluß von Substitution in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte. I. 1271—1310.
— Über die additionellen Verbindungen des Nitrosodimethylanilins. 1311 bis 1329.
Kropatschek, W.: Über die quantitative Methoxylbestimmung. 583—592.

L.

Landsiedl, A., siehe Bamberger M. und Landsiedl A.
Lang, V. v.: Kristallform der beiden isomeren Pyrogalloldiacetylmonomethyläther. 812—815.
Langstein, L.: Die Kohlehydrate des Serumglobulins (II. Mitteilung). 453 bis 468.
Liebschütz, J. und **Wenzel** F.: Über das 5, 7-Dimethyl-8-Oxyfluoron. 319 bis 331.
Lippmann, E. und **Fritsch** R.: Studien in der Anthracenreihe. I. Über Dibenzylanthracen und seine Derivate. 793—807.
Lipschitz, A., siehe Goldschmiedt G. und Lipschitz A.
Loebl, E., siehe Scheuble R. und Loebl E.
Luksch, A.: Über einige neue Kondensationen von *o*-Aldehydocarbonsäuren mit Ketonen. 1051—1064.

M.

Meyer, H.: Zur Kenntnis der *o*-Benzoylbenzoesäure. 475—486.
— Über Diäthylanthranilsäure. 487—490.
— Über isomere Ester von o-Aldehydsäuren. 491—499.
— Über isomere Ester aromatischer Ketonsäuren. 1177—1195.
— Über $\alpha\alpha'$-substituierte Pyridincarbonsäuren. 1196—1200.
— Über Esterifizierungen mittels Schwefelsäure (II. Mitteilung). 1201 bis 1214.
Murmann, E.: Quantitative Versuche über die Darstellung des α-Phenylchinolins. 621—631.

O.

Ofner, R.: Beobachtungen über *aa*-Benzylphenylhydrazin 593—602.
— Zur Kenntnis einiger Reaktionen der Hexosen. 611—620.
— Einwirkung von sekundären asymmetrischen Hydrazinen auf Zucker (I. Abhandlung). 1153—1163.

P.

Pastorovich, P.: Über die Selbstspaltung roher tierischer Fette (vorläufige Mitteilung). 355—364.
Pelikan: Kristallform der beiden isomeren Methylester der Naphtoylbenzoesäure. 1172 u. f.
Pick, H.: Über die Kondensation von Diphensäureanhydrid mit Toluol. 979 bis 986.
Pollak, J., siehe Herzig J. und Pollak J.
Pomeranz, C. und **Sperling** F.: Über das Lactucon. 785—792.

R.

Rainer, J.: Über das Aldol des synthetischen Isopropylacetaldehyds. 1035 bis 1050.
Ratz, Fl.: Über die Einwirkung der salpetrigen Säure auf die Amide der Malonsäure und ihrer Homologen (I. Abhandlung, I. Teil). 55—123.
— Über die Einwirkung der salpetrigen Säure auf die Amide der Malonsäure und ihrer Homologen (I. Abhandlung, II. Teil). 687—744.
Reich, A.: Über die Einwirkung von Säureamiden auf Aldehyde. 933—942.
Reich, M.: Über die Einwirkung von Acetamid auf Aldehyde und von Formamid auf Acetophenon. 966—978.
Rix, M.: Über die Einwirkung von Wasser auf Trimethylenbromid und von Schwefelsäure auf Trimethylenglykol. 267—276.

S.

Scheuble, R. und **Loebl** E.: Die Darstellung von Alkoholen durch Reduktion von Säureamiden (I. Teil). 341—353.

— Die Darstellung von Alkoholen durch Reduktion von Säureamiden (II. Teil). 1081—1105.

Schmidt, M. v.: Zur Kenntnis der Korksubstanz (I. Mitteilung). 277—301.

— Zur Kenntnis der Korksubstanz (II. Mitteilung). 302—310.

Schreier, A. und **Wenzel** F.: Über die Reaktionsfähigkeit substituierter Phloroglucine bei der Fluoronbildung. 311—318.

Schreier, A.: siehe auch Wenzel F. und Schreier A.

Schröder, R.: Kristallform des Syn-Dypnonoxims. 434 und 435.

Senft, E.: Über den mikrochemischen Zuckernachweis durch essigsaures Phenylhydrazin. 397—421.

Silberberger, R.: Studien über die quantitative Bestimmung von Schwefelsäure- 220—248.

Silberstein, A.: Über die Kondensation von Isobutyrformaldol mit Malonsäure 12—20.

Skraup, Zd. H.: Über die Hydrolyse des Caseïns durch Salzsäure. 633—656.

Skraup, Zd. H. und **Zwerger** R.: Weitere Untersuchungen über die Cinchoninisobasen. 894—906.

Sperling, F., siehe Pomeranz C. und Sperling F.

Suida, W.: Über das Verhalten von Teerfarbstoffen gegenüber Stärke, Kieselsäure und Silikaten. 1107—1143.

T.

Taussig, P. C.: Über aromatische Oxamid- und Carbamidderivate. 375—390.

Tscherne, R., siehe Herzig J. und Tscherne R.

V.

Vouk, Br.: Über Dinitrotetramethylhämatoxylon. 888—893.

W.

Weis, E.: Zur Kenntnis des Kondensationsproduktes aus Formisobutyraldol und Acetaldehyd. 1065—1072.

Wenzel, F. und **Schreier** A.: Untersuchungen über die Konstitution des Tetramethyltrioxyfluorons. 657—681.

Wenzel, F., siehe auch Schreier A. und Wenzel F.

— siehe auch Liebschütz J. und Wenzel F.

Wirth, A., siehe Henrich F. und Wirth A.

Wolfbauer, H.: Über das *p*-Tolyltaurin. 682—686.

Z.

Zehenter, J.: Beiträge zur Kenntnis des Baryumuranylacetates und des Bleiuranylacetates, sowie der daraus entstehenden Uranate. 197—219.

Zellner, J., siehe Heinisch W. und Zellner J.

Zipser, A., siehe Andreasch und Zipser.

Zwerger, R., siehe Skraup Zd. H. und Zwerger R.

Zumpfe, K.: Über die Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf Butyronpinakon. 124—134.

Sach-Register.

A.

Acetamid: Kondensation desselben mit Propionaldehyd, Entstehung des Körpers $C_7H_{14}O_2N_2$ hiebei. A. Reich. 939—942.

— Kondensation desselben mit Isobutyraldehyd zum Körper $C_8H_{16}O_2N_2$. M. Reich. 966 u. f.

— Kondensation desselben mit Capronaldehyd zum Körper $C_{10}H_{20}O_2N_2$. M. Reich. 970 u. f.

— Reduktion desselben mit Natrium in Amylalkohol zum Äthylalkohol. R. Scheuble und E. Loebl. 1100—1102.

Acetat des Oxydibenzylanthracens: Darstg. aus dem Monobromdibenzylanthracen durch Einwirkung von Silberacetat, Eig., Zus., Verseifung mit alkoholischem Kali zum Oxydibenzylanthracen. E. Lippmann und R. Fritsch. 804—807.

Aceton: Entstehung desselben bei der Einwirkung von Wasser auf Trimethylenbromid. M. Rix. 269 u. f.

— Enstehung desselben bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf das Trimethylenglykol. M. Rix. 273—276.

Acetophenon: Einwirkung desselben auf Anilin, Entstehung des Körpers $C_{22}H_{19}N$ hiebei. F. Henrich und A. Wirth. 423—425.

— Darstg. von Dypnon aus demselben. F. Henrich und A. Wirth. 431 und 432.

— Kondensation desselben mit Formamid, Entstehung von Diphenylpyridin und Phenylpyrimidin neben Triphenylbenzol hiebei. M. Reich. 973 bis 978.

Acetylderivat der Base aus Formaldehyd und Diacetonalkamin: Darstg., Eig., Zus., Aurichlorat. M. Kohn. 831—833.

— der Dinitrodihydrocuminsäure: Darstg., Eig., Zus. R. Ditmar. 470 und 471.

— der β-*o*-Oxybenzyliden-γ-Phenylrhodaninsäure: Darstg., Eig., Zus. R. Andreasch und A. Zipser 165 und 166.

Acetylderivat der Phellonsäure: Darstg., Eig. M. v. Schmidt. 283.
— des Dimethyläther pyrogallocarbonsäuremethylesters: Darstg., Eig. Zus. J. Herzig und J. Pollak. 512.
— des Galloflavins, Zus. J. Herzig und R. Tscherne. 605 und 606.
— des Kondensationsproduktes aus Formisobutyraldol und Acetaldehyd: Darst., Eig., Zus. E. Weis. 1069—1071.
— des Nitrotrimethylbrasilons: Darstg., Eig., Zus. J. Herzig und J. Pollak. 889.
— des Oxylactons $C_6H_{10}O_3$: Darstg., Eig., Zus. E. Glaser. 50 und 51.
— des Oxysäureamids aus Mekoninmethylisopropylketon: Darstg., Eig., Zus. Konstitution. A. Luksch. 1062—1064.
— des Pyrogallolmonomethyläthers: Darstg., Eig., Zus. J. Herzig und J. Pollak 508—509.
— des Resoflavins: Eig. J. Herzig und R. Tscherne. 609.
— des Syn-Dypnonoxims: Darstg., Eig., Zus. F. Henrich und A. Wirth. 436 und 437.
Acetyl-*m*-Jodphenylharnstoff: Darst., Eig., Zus. R. Doht. 961 und 962.
Acetyl-*o*-Jodphenylharnstoff: Darstg. Eig., Zus. R. Doht. 961.
Acetyl-*p*-Jodpheoylharnstoff: Darstg., Eig., Zus. R. Doht. 958—960.
Acetylprodukt der *o*-Fluorenoylbenzoesäure: Darstg., Eig. G. Goldschmiedt und A. Lipschitz. 1167.
β-Acetyltrimethyldehydrobrasilin: Entstehung desselben aus dem Umwandlungsprodukt des Trimethylbrasilons durch Acetylierung, Zus. J. Herzig und J. Pollak. 880 und 881.
Äthoxyldibenzylanthracen: Darstg. aus dem Monobromdibenzylanthracen durch Einwirkung von Weingeist, Eig., Zus. Verseifung zum Körper $C_{50}H_{42}O$. E. Lippmann und R. Fritsch. 802—804.
Äthylalkohol: Darst. desselben durch Reduktion des Acetamids mit Natrium in Amylalkohol. R. Scheuble und E. Loebl. 1100—1102.
Äthylamin: Einwirkung desselben auf das Mesityloxyd, Entstehung des Äthyldiacetonamins hiebei. M. Kohn. 841.
— Entstehung desselben bei der Reduktion des Acetamids mit Natrium in Amylalkohol neben Äthylalkohol. R. Scheuble und E. Loebl. 1100 bis 1102.
Äthylderivat $C_5H_9O_3N_3$: Darstg. aus $C_3H_5O_3N_3$, Eig., Zus. F. Ratz. 74.
— des Isonitrosomalonamids: Darstg., Identität mit dem Äthylderivat $C_5H_9O_3N_3$. F. Ratz. 81.
Äthyldiacetonalkamin: Darstg. durch Reduktion des aus Mesityloxyd und Äthylamin entstehenden Äthyldiacetonamins, Eig., Zus. Chloroplatinat. M. Kohn. 841—843.
— Einwirkung desselben auf Formaldehyd, Entstehung einer einsäurigen Base hiebei unter Wasseraustritt. M. Kohn. 843 u. f.
Äthydiacetonamin: Entstehung desselben bei der Einwirkung von Äthylamin auf das Mesityloxyd, Reduktion zum Äthyldiacetonalkamin. M. Kohn. 841—843.

Äthylen: Entstehung desselben bei der Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf das Butan 1, 3, diol. Identifizierung durch Überführung in Äthylenbromid. V. Kadiera. 333 und 334.

Äthylenbromid: Dargestellt zur Identifizierung des Äthylens. V. Kadiera. 334.

Äthylester der Isophellonsäure, siehe Isophellonsäureäthylester.

— (isomere) der Phtalaldehydsäure, siehe Phtalaldehydsäure.

α-Äthyl-β-Propylacroleïn: Entstehung desselben bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf das Butan 1, 3 diol, Eig., Zus. Bromaddition, Oxydation mit Silberoxyd, Oxydation mit Kaliumpermanganat zu Propionsäure und Buttersäure. V. Kadiera. 337—339.

ν-Äthylrhodaninsäure: Darstg. durch Einwirkung von Äthylsenföl auf Thioglykolsäure, Eig. R. Andreasch und A. Zipser. 173 und 174.

— Kondensation mit Benzaldehyd zur β-Benzyliden-ν-Äthylrhodaninsäure. R. Andreasch und A. Zipser. 174.

— Kondensation mit Salizylaldehyd zur β-*o*-Oxybenzyliden-ν-Äthylrhodaninsäure. R. Andreasch und A. Zipser. 174 und 175.

— Kondensation mit Anisaldehyd zur β-*p*-Methoxylbenzyliden-ν-Äthylrhodaninsäure. R. Andreasch und A. Zipser. 175.

— Kondensation mit *m*-Nitrobenzaldehyd zur β-*m*-Nitrobenzyliden-ν-Äthylrhodaninsäure. R. Andreasch und A. Zipser. 176.

— Kondensation mit Vanillin zur β-*p*-Oxy-*m*-Methoxylbenzyliden-ν-Äthylrhodaninsäure. R. Andreasch und A. Zipser. 176 und 177.

— Kondensation mit Piperonal zur β-Methylen-3, 4-Dioxybenzyliden-ν-Äthylrhodaninsäure. R. Andreasch und A. Zipser. 177.

— Kondensation mit Zimtaldehyd zur β-Cinnamylen-ν-Äthylrhodaninsäure. R. Andreasch und A. Zipser 177 und 178.

Äthylsenföl: Einwirkung auf Thioglykolsäure, Entstehung der ν-Äthylrhodaninsäure hiebei. R. Andreasch und A. Zipser. 173 und 174.

Alanin: Entstehung desselben neben Phtalsäure bei der Spaltung des Phtalyl-α-Aminopropionsäureäthylesters. R. Andreasch. 777 und 778.

— Einwirkung desselben auf Phtalsäureanhydrid, Entstehung des Phtalylalanins hiebei. R. Andreasch. 779—781.

***o*-Aldehydsäuren**: Über isomere Ester derselben. H. Meyer. 491—499.

Aldol des synthetischen Isopropylacetaldehyds: Darstg., Eig., Zus., Oxim, Oxydation mittels Kaliumpermanganat sowie mittels Silberoxyd zur Oxysäure. J. Rainer. 1038—1050.

Allocinchonin: Einwirkung von Salzsäure auf dasselbe, Entstehung von Hydrochlorcinchonin hiebei. Zd. H. Skraup und R. Zwerger. 903.

— Einwirkung von Chlor auf dasselbe, Entstehung des Allocinchonindichlorids hiebei. Zd. H. Skraup und R. Zwerger. 905.

Allocinchonindichlorid: Darstg. desselben durch Einwirkung von Chlor auf Allocinchonin, Eig., Zus. Zd. H. Skraup u. R. Zwerger. 905 und 906.

Allophansäureester: Entstehung desselben beziehungsweise von Cyansäure bei der Spaltung des Bromderivates des Nitromalonamids neben Nitromalonamid und Dibromnitroacetamid. F. Ratz. 694—700.

ν-Allylrhodaninsäure: Kondensation mit *m*-Nitrobenzaldehyd zur β-*m*-Nitrobenzyliden-ν-Allylrhodaninsäure. R. Andreasch und A. Zipser. 161.

— Kondensation mit *p*-Nitrobenzaldehyd zur β-*p*-Nitrobenzyliden-ν-Allylrhodaninsäure. R. Andreasch und A. Zipser. 162 und 163.

— Kondensation mit Vanillin zur β-*p*-Oxy-*m*-Methoxylbenzyliden-ν-Allylrhodaninsäure. R. Andreasch und A. Zipser. 164.

Aluminiumschwefelsäure ($2\,Al\,[HSO_4]_8 + 7\,H_2O$): Darstg. durch Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf Aluminiumsulfat, Eig. R. Silberberger 221 und 222.

— Versuch, deren Baryumsalz darzustellen. R. Silberberger. 225 und 226.

Aluminiumsulfat: Überführung in Aluminiumschwefelsäure durch Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure. R. Silberberger 221 und 222.

Ameisensäure: Darstg. von Jodwasserstoff durch Einwirkung von Jod auf dieselbe. W. Kropatschek. 591.

— Entstehung derselben bei der Spaltung des Nitromalonamids mit konzentrierter Salzsäure neben Kohlensäure, Ammoniak und Hydroxylamin. F. Ratz. 691—693.

— Entstehung derselben neben Kohlensäure, Ammoniak und Hydroxylamin bei der Spaltung des Nitroacetamids durch konzentrierte Salzsäure. F. Ratz. 721—723.

Amide der Valeriansäuren: Darstg. derselben. R. Scheuble und E. Loebl. 1089—1090.

***o*-Amidobenzaldehyd:** Überführung durch Methylierung mittels Dimethylsulfat in den Dimethyl-*o*-amidobenzaldehyd. P. Cohn und A. Blau. 371 bis 373.

— Überführung in das *o*-Diamidobenzalazin. P. Cohn und A. Blau. 374.

4-Amido-1, 3-Xylol: Oxamid desselben, siehe Oxalxylid.

Aminoaceton: Darstg., Chlorhydrat, Kondensation mit Benzaldehyd zu einem Derivat des Dihydrodimethylpyrazins. Th. Alexander. 1073 u. f.

Aminoacetonchlorhydrat: Darstg., Eig., Zus. Th. Alexander. 1074.

***o*-Aminomesitylensäuremethylester:** Darstg. aus der Säure mit überschüssiger konzentrierter Schwefelsäure und Methylalkohol, Eig., Zus. H. Meyer. 1203 und 1204.

***p*-Aminomesitylensäuremethylester:** Darstg. aus der Säure mit überschüssiger konzentrierter Schwefelsäure und Methylalkohol, Eig., Zus. H. Meyer. 1203.

Aminooxybernsteinsäure: Isolierung derselben aus den bei der Hydrolyse des Caseïns entstehenden Produkten, Eig., Zus., Kupfersalz. Zd. H. Skraup. 643—645.

Ammoniak, alkoholisches: Anwendung als Kondensationsmittel. A. Silberstein. 13.

Ammoniak: Entstehung desselben bei der Spaltung des Nitromalonamids mit konzentrierter Salzsäure neben Kohlensäure, Ameisensäure und Hydroxylamin. F. Ratz. 691—693.

— Entstehung desselben neben Kohlensäure, Ammoniak und Hydroxylamin bei der Spaltung des Nitroacetamids durch konzentrierte Salzsäure. F. Ratz 721—723.

Ammoniumbase aus dem Diacetonalkamin: Aurichlorat, Pikrinsäureverbindung. M. Kohn. 141 u. f.

Ammomniumcadmiumchromat: ($4CdO[NH_4]_2O \cdot 4CrO_3 \cdot 3H_2O$), Entstehung desselben bei der Einwirkung von Cadmiumchlorid auf Ammoniumchromat in wässeriger Lösung, Eig., Überführung durch Einwirkung kochenden Wassers in basisches Cadmiumchromat, Verhalten beim Glühen. M. Gröger. 533 und 534.

Ammoniumchromat: Einwirkung desselben auf Zinkchlorid in wässeriger Lösung, Entstehung einer Verbindung $2ZnO \cdot (NH_4)_2O \cdot 2CrO_3 \cdot H_2O$ hiebei. M. Gröger. 526—528.

— Einwirkung desselben auf Cadmiumchlorid in wässeriger Lösung. Entstehung des Ammoniumcadmiumchromates ($4CdO \cdot 4CrO_3[NH_4]_2O \cdot 3H_2O$) hiebei. M. Gröger. 533 und 534.

Ammoniumsalz der Säure $C_4H_5O_7N_3$: Darstg. Eig., Zus. F. Ratz. 716 und 717.

— des Isonitrosomalonamids (?): Darstg. aus dem Nitrosomalonester durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak, Eig., Zus. F. Ratz. 76.

— des Nitromalonesters: Darstg. aus dem Nitromalonester, Eig., Zus. F. Ratz. 702.

Ammoniumsalze der Mononitro-β-Resorcylsäure: Darstg., Eig. F. v. Hemmelmayr. 31.

Amylalkohol, siehe unter Normalamylalkohol.

Amylamin (normales): Entstehung desselben bei der Reduktion des Normalvaleramids mit Natrium in Oktylalkohol neben Normalamylalkohol. R. Scheuble und E. Loebl. 1094.

— (primäres Tertiärbutylmethylamin): Entstehung desselben bei der Reduktion des Amids der Trimethylessigsäure mit Natrium in Oktylalkohol neben Tertiärbutylcarbinol. R. Scheuble und E. Loebl. 1096.

— (primäres Sekundärbutylmethylamin): Entstehung aus dem Methyläthylessigsäureamid durch Reduktion mit Natrium in Äthylalkohol neben Sekundärbutylcarbinol. R. Scheuble und E. Loebl 1099.

Anhydrid der Di-*p*-Tolyltaurocarbaminsäure: Darstg. desselben durch Oxydation des *p*-Tolylimino-*p*-tolylcarbaminthioäthylens, Eig., Zus., Spaltung durch Barythydrat in *p*-Toluidin, Kohlensäure und *p*-Tolyltaurin. H. Wolfbauer. 683—686.

Anhydrid der Phtalaldehydsäure: Entstehung desselben bei der Einw. von Thionylchlorid auf Phtalaldehydsäure neben dem Säurechlorid. H. Meyer. 499.

Anilid der β-Methylzimtsäure: Darstg. aus dem Syn-Dypnonoxim durch die Beckmann'sche Umlagerung, Eig., Zus., Abspaltung von Anilin durch Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure. F. Henrich und A. Wirth 440 und 441.

Anilin: Einwirkung desselben auf Acetophenon, Entstehung des Körpers $C_{22}H_{19}N$ hiebei. F. Henrich und A. Wirth. 423—425.

— Entstehung desselben aus dem Anilid der β-Methylzimtsäure durch Spaltung mit konzentrierter Salzsäure. F. Henrich und A. Wirth. 441.

Anilinderivat des Dibenzylanthracens: Darstg. aus dem Monobromdibenzylanthracen durch Einwirkung von Anilin, Eig., Zus. E. Lippmann und R. Fritsch. 801 und 802.

Anilin-Phenol, siehe auch unter Phenol-Anilin.

Anisaldehyd: Kondensation mit ν-Methylrhodaninsäure zur β-*p*-Methoxylbenzyliden-ν-Methylrodaninsäure. R. Andreasch und A. Zipser. 170.

— Kondensation mit ν-Äthylrhodaninsäure zur β-*p* Methoxylbenzyliden-ν-Äthylrhodaninsäure. R. Andreasch und A. Zipser. 175.

Anisol: Kondensation desselben mit Fluorenonkarbonsäurechlorid, Entstehung des Methyläthers eines Diketons hiebei. H. Pick. 985 und 986.

Anissäure: Entstehung derselben bei der Oxydation des Formononetins in alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat, neben anderen bisher nicht untersuchten Produkten. F. v. Hemmelmayr. 568—573.

Anthranilsäure: Einwirkung von Jodäthyl auf dieselbe, Entstehung des Jodhydrates der Diäthylanthranilsäure hiebei. H. Meyer. 487 und 488.

Anthranilsäuremethylester: Darstg. aus der Säure mit überschüssiger konzentrierter Schwefelsäure und Methylalkohol. H. Meyer. 1202.

Antidypnonoxim: Darstg. aus dem Synoxim durch Umlagerung beim Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure sowie aus Dypnon und Hydroxylamin in alkalischer Lösung, Zus. F. Henrich und A. Wirth 435 und 436.

— Abspaltung von Benzoesäure aus demselben durch Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure. F. Henrich und A. Wirth. 442.

Arsenigsäureanhydrid: Doppelverbindung desselben mit Kaliumjodid ($KJ+As_4O_6$). Darstg., Eig., Nachweis, daß die Entstehung dieser Doppelverbindung eine Fehlerquelle der Gregor'schen Modifikation der Zeisel'schen Methoxylbestimmungsmethode bilden kann. W. Kropatschek. 585 u. f.

Asparagin: Anwesenheit desselben in den Wurzelknollen der Sellerie. M. Bamberger und A. Landsiedl. — 1031—1033.

Asparaginsäure: Isolierung derselben aus den bei der Hydrolyse des Caseïns enstehenden Produkten. Kupfersalz. Zd. H. Skraup. 645 und 646.

Aurichlorat der Ammoniumbase aus dem Diacetonalkamin. Darstg., Eig., Zus. M. Kohn. 144—148.

— der Base aus Formaldehyd und Diacetonalkamin: Darstg., Eig., Zus. M. Kohn. 828 und 829.

— der Base aus Formaldehyd und Methyldiacetonalkamin: Darstg., Eig., Zus. M. Kohn. 837.

— der Base aus Formaldehyd und Äthyldiacetonalkamin: Darstg., Eig., Zus. M. Kohn. 845.

— der Base aus Isobutyraldehyd und Diacetonalkamin: Darstg., Eig., Zus. M. Kohn. 853 und 854.

Aurichlorat der Base aus Isobutyraldehyd und Methyldiacetonalkamin. Darstg. Eig., Zus. M. Kohn. 857.

— der Base aus Benzaldehyd und Diacetonalkamin: Darstg., Eig., Zus. M. Kohn. 860 und 861.

— der Base aus Benzaldehyd und Methyldiacetonalkamin: Darstg., Eig., Zus. M. Kohn. 864.

— des Acetylderivates der Base aus Formaldehyd und Diacetonalkamin: Darstg., Eig., Zus. M. Kohn. 833.

— des Chloräthylates der Base aus Formaldehyd und Methyldiacetonalkamin: Darstg., Eig., Zus. M. Kohn. 840.

— des Chlormethylates der Base aus Formaldehyd und Methyldiacetonalkamin: Darstg., Eig., Zus. M. Kohn. 838 und 834.

— des Chlormethylates der Base aus Isobutyraldehyd und Methyldiacetonalkamin: Darstg., Eig., Zus. M. Kohn. 858.

— des Chlormethylates der Base aus Formaldehyd und Äthyldiacetonalkamin: Darstg., Eig., Zus. M. Kohn. 846 und 847.

— des Chlormethylates aus dem β-Oxyisohexylamin: Darstg., Eig., Zus. M. Kohn. 848.

Azelaïnsäureamid: Reduktion desselben mit Natrium in Amylalkohol zum Enneamethylenglykol. R. Scheuble und E. Loebl. 1085—1087.

B.

Barytsalz des Phtaloylalanins: Darstg. aus dem Phtalylalaninäthylester durch Verseifung mit Barytwasser, Eig., Zus. R. Andreasch. 781 u. 782.

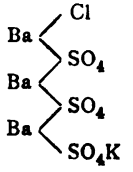
— des *p*-Tolyltaurins: Darstg., Eig., Zus. H. Wolfbauer. 684 u. 685.

Baryum: Trennung desselben von Uran. J. Zehenter. 216.

Baryumacetat: Darstg. des Baryumuranylacetates durch Eindampfen seiner wässerigen Lösung mit Uranylacetatlösung bei Anwesenheit von Essigsäure. J. Zehenter. 197 u. 198.

— Verhalten seiner mit Uranylacetat versetzten wässerigen Lösung beim längeren Stehen im zerstreuten Tageslicht, Entstehung einer Verbindung $[Ba(C_2H_3O_2)_2 + 3UO_3 + 2H_2O] + 6^1/_2 H_2O$ hiebei J. Zehenter. 205—207.

Baryumchlorid: Nachweis, daß die Fällung, die eine konzentrierte Lösung desselben in einem Gemisch der konzentrierten Lösungen von Kaliumsulfat und Kaliumchlorid erzeugt, aus

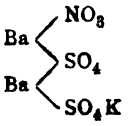


besteht. R. Silberberger. 233—235.

Baryumdiuranat (BaU_2O_7): Darstg. durch Erhitzen von Baryumuranylacetat. J. Zehenter. 198 u. 199.

Baryumheptauranat ($Ba_2U_7O_{23} + 11H_2O$): Darstg. durch Erwärmen einer 1prozentigen Lösung von Baryumuranylacetat auf dem Wasserbade und durch Kochen einer 0·2 prozentigen Lösung. Eig. J. Zehenter. 203—205.

Baryumnitrat: Nachweis, daß die Fällung, die eine konzentrierte Lösung desselben in einem Gemisch der konzentrierten wässerigen Lösungen von Kaliumsulfat und Kaliumnitrat erzeugt, aus



besteht. R. Silberberger. 231—233.

Baryumpentauranat ($Ba_2U_5O_{17} + 8H_2O$): Darstg. durch Eindampfen einer wässerigen Lösung von Baryumuranylacetat auf dem Wasserbade unter Ersatz des verdampfenden Wassers; direkte Darstg. aus Baryumacetat und Uranylacetat. Eig. J. Zehenter. 201—203.

Baryumsalz der 4-Dimethylmethylol-Croton-1-säure, Darstg., Eig., Zus. A. Silberstein. 14.

— der Aluminiumschwefelsäure: Versuch, dasselbe darzustellen. R. Silberberger. 225 u. 226.

— der Chromschwefelsäure: Versuch, dasselbe darzustellen. R. Silberberger. 227—229.

— der Ferrischwefelsäure: Verunreinigende Substanz des bei Anwesenheit von Ferrisalzen gefällten Baryumsulfates. R. Silberberger. 229 u. 230.

— des Mononitro-β-Resorcylsäuremethylesters: Darstg., Eig., Zus. F. v. Hemmelmayr. 34.

— primäres, der Mononitro-β-Resorcylsäure: Darstg., Eig., Zus. F. v. Hemmelmayr. 31.

— sekundäres, der Mononitro-β-Resorcylsäure: Darstg., Eig., Zus. F. v. Hemmelmayr. 32.

— — der Nitro-β-Resorcylsäure: Einwirkung von Methyljodid auf dasselbe in Gegenwart von Methylalkohol, Entstehung des Methylesters der Mononitro-β-Resorcylsäure neben freier Mononitro-β-Resorcylsäure hiebei. F. v. Hemmelmayr. 37 u. 38.

Baryumtitanfluorid: Darstg. aus Kaliumtitanfluorid und Chlorbaryum, Eig., Zus. ($2BaTiFl_6 + H_2O$.) F. Emich. 908.

— Abspaltung von Titanfluorid bei Glühhitze aus demselben. F. Emich. 909.

Baryumtriuranat ($BaU_3O_{10} + 4^1/_2H_2O$): Darstg. aus Baryumuranylacetat durch Kochen seiner 5prozentigen wässerigen Lösung. Eig., J. Zehenter. 199—201.

Baryumtriuranat ($BaU_3O_{10} + 4^1/_2H_2O$): Direkte Darstg. aus Baryumacetat und Uranylacetat. J. Zehenter. 201.

— Entstehung dess. aus der Verbindung $[Ba(C_2H_3O_2)_2 + 3UO_3 + 2H_2O] + + 6^1/_2H_2O$ beim Erhitzen. J. Zehenter. 206 u. 207.

Baryumuranylacetat $[Ba(C_2H_3O_2)_2 + 2UO_2(C_2H_3O_2)_2 + 3H_2O]$: Darstg. durch Eindampfen von Baryumacetatlösung mit Uranylacetatlösung bei Anwesenheit von Essigsäure. Eig., Überführung durch Erhitzen in das Baryumdiuranat (BaU_2O_7). J. Zehenter. 197—199.

— Überführung durch Kochen seiner 5prozentigen wässerigen Lösung in das Baryumtriuranat ($BaU_3O_{10} + 4^1/_2H_2O$). J. Zehenter. 199 bis 201.

— Überführung durch Abdampfen der wässerigen Lösung auf dem Wasserbade unter Ersatz des verdampfenden Wassers in das Baryumpentauranat ($Ba_2U_5O_{17} + 8H_2O$). J. Zehenter. 201—203.

— Überführung durch Erwärmen einer 1prozentigen Lösung auf Wasserbade und durch Kochen einer 2prozentigen Lösung in das Baryumheptauranat ($Ba_2U_7O_{23} + 11H_2O$). J. Zehenter. 203—205.

Baryumzinnfluorid: Darstg. aus Fluorwasserstoffsäure, Zinntetrachlorid und Chlorbaryum. Eig., Zus. ($BaSnFl_6 + 3H_2O$.) F. Emich. 912.

Base $C_{19}H_{21}N_2Cl$: Entstehung derselben bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf das Chlorhydrat des β-*i*-Cinchonicins. Eig. Bichlorhydrat. K. Kaas. 1147 u. 1148.

— aus Benzaldehyd und Diacetonalkamin: Darstg., Eig., Zus., Aurichlorat, Chloroplatinat, Nitrosoderivat. M. Kohn. 858 u. f.

— aus Benzaldehyd und Methyldiacetonalkamin: Darstg., Eig., Zus., Chloroplatinat, Aurichlorat. M. Kohn. 863 u. 864.

— aus Formaldehyd und Diacetonalkamin: Darstg., Eig., Zus., Chloroplatinat, Aurichlorat, Pikrat, Nitrosoverbindung, Acetylderivat, Methylierung. M. Kohn. 827—835.

— aus Formaldehyd und Methyldiacetonalkamin: Darst., Eig., Zus., Aurichlorat, Chloroplatinat, Pikrat, Jodmethyladdition, Jodäthyladdition. M. Kohn. 835—841.

— aus Formaldehyd und Äthyldiacetonalkamin: Darstg., Eig., Zus., Chloroplatinat, Aurichlorat, Pikrat, Jodmethyladdition. M. Kohn. 843—847.

— aus Isobutyraldehyd und Diacetonalkamin: Darstg., Eig., Zus., Chloroplatinat, Aurichlorat, Nitrosoverbindung. M. Kohn. 852 u. f.

— aus Isobutyraldehyd und Methyldiacetonalkamin: Darstg., Eig., Zus., Chloroplatinat, Aurichlorat, Aurichlorat des Chlormethylates der Base. M. Kohn. 856 u. f.

Benzaldehyd: Kondensation mit *v*-Methylrhodaninsäure zur β-Benzyliden-*v*-Methylrhodaninsäure. R. Andreasch und A. Zipser. 169 u. 170.

— Kondensation mit *v*-Äthylrhodaninsäure zur β-Benzyliden-*v*-Äthylrhodaninsäure. R. Andreasch und A. Zipser. 174.

— Einwirkung desselben auf das Diacetonalkamin, Entstehung einer einsäurigen Base hiebei unter Wasseraustritt. M. Kohn. 858 u. f.

Benzaldehyd: Einwirkung desselben auf das Methyldiacetonalkamin, Entstehung einer einsäurigen Base hiebei unter Wasseraustritt. M. Kohn. 863 u. 864.

— Kondensation desselben mit Aminoaceton zu einem Derivat des Dihydrodimethylpyrazins. Th. Alexander. 1073 u. f.

Benzoesäure: Entstehung derselben beim Erhitzen des Antidypnonoxims mit konzentrierter Salzsäure. F. Henrich und A. Wirth. 442.

— Entstehung derselben aus Dypnon durch Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure. F. Henrich und A. Wirth. 442.

Benzoylbase $C_{26}H_{25}N_2O_2$: Darstg. des Chlorhydrates durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf β-*i*-Cinchonicin. Eig. und Zus. des Chlorhydrates. K. Kaas. 1148 u. 1149.

***o*-Benzoylbenzoesäuremethylester**: siehe *o*-Benzoylbenzoesäure.

***o*-Benzoylbenzoesäure**: Darstg. des hoch schmelzenden Methylesters durch Einwirkung von Methylalkohol auf das aus der Säure mittels Thionylchlorid dargestellte Chlorid sowie durch Einwirkung von Methylalkohol auf das aus der Säure mittels Phosphortrichlorid dargestellte Chlorid, Eig. H. Meyer. 477—481.

— Darstg. des niedrig schmelzenden Methylesters durch Einwirkung von Dimethylsulfat auf das benzoylbenzoesaure Natrium, durch Einwirkung der molekularen Menge Alkohol auf die in konzentrierter Schwefelsäure gelöste *o*-Benzoylbenzoesäure sowie durch Einwirkung von Jodmethyl auf trockenes benzoylbenzoesaures Silber in der Kälte. H. Meyer. 476 u. 477.

— isomere Methylester derselben, Versuche, die isomeren Ester umzulagern, Einwirkung von Ketonreagentien auf die beiden Ester, Verhalten der Ester gegen konzentrierte Schwefelsäure. H. Meyer. 481 u. f.

— Kristallform der beiden isomeren Methylester der Säure. F. Bier. 479 u. 480.

Benzoylbenzoesäureamid: Entstehung desselben aus den beiden Chloriden sowie aus den beiden Estern durch Einwirkung von Ammoniak. H. Meyer. 1183.

Benzoylbenzoesäurechlorid: Darstg. des flüssigen Chlorids in reiner Form, Zus., Überführung durch Einwirkung von Benzol und Aluminiumchlorid in Phtalophenon, durch Ammoniak in das Benzoylbenzoesäureamid; Verhalten beim Erhitzen. H. Meyer. 1181—1184.

Benzoylbenzoesäuremethylester (isomere): Reduktion, Überführung durch Einwirkung von Phenylhydrazin in das Benzoylbenzoesäurephenylhydrazon. H. Meyer. 1186 u. 1187.

Benzoylbenzoesäuren, substituierte: isomere Methylester derselben. H. Meyer. 1187 u. f.

Benzoylbenzoesäurephenylhydrazon: Entstehung desselben aus den beiden isomeren Methylestern durch Phenylhydrazin. H. Meyer. 1186 u. 1187.

Benzoylderivat des Pyrogalloldimethyläthers ($^{1}OCH_3$ $^{2}OCH_3$ ^{3}OH): Darstg., Eig., Zus. J. Herzig und J. Pollak. 515.

— — ($^{1}OCH_3$ ^{2}OH $^{3}OCH_3$): Darstg., Eig., Zus. J. Herzig und J. Pollak. 516.

2-Benzoylfluoren: Darstg. aus dem Chlorid der Fluorencarbonsäure (2) durch Einwirkung von Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid, Identität mit dem aus Fluoren und Benzoylchlorid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid entstehenden Produkt. M. Fortner. 449 u. 450.

Benzylbenzoesäure: Darstg., Eig., Silbersalz, Methylester. H. Meyer. 1184 u. 1185.

β-Benzyliden-ν-Äthylrhodaninsäure: Darstg. durch Kondensation von Benzaldehyd mit ν-Äthylrhodaninsäure. Eig., Zus. R. Andreasch und A. Zipser. 174.

Benzylidenbenzylphenylhydrazon: Anwesenheit desselben als Verunreinigung im käuflichen Benzylphenylhydrazin neben Phenylhydrazin. R. Ofner. 593 u. f.

β-Benzyliden-ν-Methylrhodaninsäure: Darstg. durch Kondensation von ν-Methylrhodaninsäure mit Benzaldehyd, Eig., Zus. R. Andreasch und A. Zipser. 169 u. 170.

Benzylphenylhydrazin, asymmetrisches: Nachweis, daß dasselbe in der Regel mit Benzylidenbenzylphenylhydrazon und mit Phenylhydrazin verunreinigt ist. Darstg. und Eig. des reinen Benzylphenylhydrazins. R. Ofner. 593 u. f.

— — Einwirkung desselben auf Traubenzucker unter Osazonbildung. R. Ofner. 615 u. f.

Benzylphenylhydrazon des Traubenzuckers: Überführung desselben durch Einwirkung von Phenylhydrazin in das Phenylglukosazon. R. Ofner. 618 u. 619.

Blausäure: Addition derselben an Methyloldimethylacetaldehyd, Verseifung des Cyanhydrins zum Oxylakton, Acetylderivat des Oxylaktons. E. Glaser. 46 u. f.

— Entstehung derselben bei der Verseifung des Spaltungsproduktes $C_3H_5O_3N_3$ und seines Monomethylderivates mit Schwefelsäure. F. Ratz. 70, 73 u. 74.

— Abspaltung derselben durch Schwefelsäure aus den beiden isomeren Körpern $C_3H_4O_4N_2$. F. Ratz. 96—98.

Blei: Trennung desselben von Uran. J. Zehenter. 216.

Bleiacetat: Darstg. des Bleiuranylacetates durch Eindampfen der wässerigen Lösung mit Uranylacetatlösung bei Anwesenheit von Essigsäure. J. Zehenter. 208 u. 209.

— Verbindung desselben mit Uranoxyd ($[Pb(C_2H_3O_2)_2 + 3UO_3 + 2H_2O] + 3H_2O$): Darstg. durch Stehenlassen einer Lösung von Bleiuranylacetat im zerstreuten Tageslicht. Eig., Überführung durch Erhitzen in Bleitriuranat (PbU_3O_{10}). J. Zehenter. 213—215.

Bleidiuranat ($PbU_2O_7 + 2^1/_2H_2O$): Darstg. desselben durch Kochen einer 0·1prozentigen Lösung von Bleiuranylacetat, Eig. J. Zehenter. 210 u. 211.

Bleieuneauranat ($Pb_5U_9O_{32} + 10H_2O$): Darstg. desselben durch Kochen einer 1prozentigen Lösung von Bleiuranylacetat. Eig. J. Zehenter. 211 u. 212.

Bleimonouranat ($PbUO_4$): Darstg. durch Erhitzen von Bleiuranylacetat. Eig. J. Zehenter. 210.

Bleipentauranat ($Pb_4U_5O_{19} + 4H_2O$): Darstg. durch Erwärmen der wässerigen Lösung des Bleiuranylacetates auf dem Wasserbade unter Ersatz des verdampfenden Wassers. Eig. J. Zehenter. 212 u. 213.

Bleitriuranat (PbU_3O_{10}): Darstellung durch Erhitzen der Verbindung $[Pb(C_2H_3O_2)_2 + 3UO_3 + 2H_2O] + 3H_2O$. J. Zehenter. 215.

Bleiuranylacetat $[Pb(C_2H_3O_2)_2 + UO_2(C_2H_3O_2)_2 + 3H_2O]$: Darstg. durch Eindampfen wässeriger Lösungen von Bleiacetat und Uranylacetat bei Anwesenheit von Essigsäure. Eig., Überführung durch Erhitzen in Bleimonouranat ($PbUO_4$). J. Zehenter. 208—210.

— Darstg. von Bleidiuranat ($PbU_2O_7 + 2^1/_2H_2O$) durch Kochen einer 0·1prozentigen Lösung desselben. J. Zehenter. 210 u. 211.

— Verhalten einer 1prozentigen Lösung desselben beim Kochen, Entstehung des Bleieuneauranates $Pb_5U_9O_{32} + 10H_2O$ hiebei. J. Zehenter. 211 u. 212.

— Verhalten der wässerigen Lösung desselben beim Stehenlassen im zerstreuten Tageslicht, Entstehung der Verbindung $[Pb(C_2H_3O_2)_2 + 3UO_3 + 2H_2O] + 3H_2O$ hiebei. J. Zehenter. 213—215.

— Verhalten der wässerigen Lösung des Doppelsalzes beim Erwärmen auf dem Wasserbade unter Ersatz des verdampfenden Wassers, Entstehung des Bleipentauranates $Pb_4U_5O_{19} + 4H_2O$ hiebei. J. Zehenter. 212 u. 213.

Blutglobulin: Abspaltung eines polymeren stickstoffhaltigen Kohlehydrates aus demselben durch Einwirkung von Kalilauge oder von Barythydrat. L. Langstein. 454—458.

Boraxperle: Anwendung derselben zum Nachweis von Gold, Silber und Platin. J. Donau. 913—918.

Borneotalg: Zus. desselben. J. Klimont. 929—932.

Bortrioxyd: Einwirkung auf das Butyronpinakon als wasserentziehendes Mittel. K. Zumpfe. 133 u. 134.

Brasileïn: Reduzierende Acetylierung desselben, Entstehung des Triacetylderivates $C_{22}H_{18}O_7$ hiebei. J. Herzig und J. Pollak. 884 u. f.

Brenzkatechin: Nachweis desselben in der Holzsubstanz. V. Grafe. 1009.

Bromakrylsäureester: Entstehung eines Kondensationsproduktes desselben (?) bei der Einwirkung von α-β-Dibrompropionsäureäthylester auf Phtalimidkalium. R. Andreasch. 783 u. 784.

5-Brom-2-Aminotoluol (*m*-Brom-*o*-Toluidin): Entstehung bei der Verseifung des Dibrom-*o*-Oxaltoluids mit alkoholischem Kali und der Verseifung des Monobrom-*o*-Oxaltoluids mit alkoholischem Kali. P. C. Taussig. 380 u. 381.

Bromderivat des Nitromalonamids: Darstg. desselben aus dem Nitromalonamid. Eig., Zus., Entstehung von Nitromalonamid, Dibromnitroacetamid und Cyansäure, bezw. Allophansäureester bei der Spaltung des Bromderivates. F. Ratz. 693—700.

Bromformononetin: Darstg., Eig., Zus. F. v. Hemmelmayr. 574 u. f.

— Einwirkung von Kalilauge auf dasselbe. F. v. Hemmelmayr. 579 u. 580.

Brommethylphloroglucin: siehe Monobrommethylphloroglucin.

Brommethylphloroglucincarbonsäure: Entstehung derselben bei der Bromierung der Methylphloroglucincarbonsäure neben Dibrommethylphloroglucin. Eig., Zus., Überführung durch Kohlensäureabspaltung in das Monobrommethylphloroglucin. A. Schreier und F. Wenzel. 314—318.

α-Brompropionsäureäthylester: Einwirkung desselben auf Phtalimidkalium, Entstehung des Phtalyl-α-Aminopropionsäureäthylesters hiebei. R. Andreasch. 774—776.

α-Brompropionsäureester: Einwirkung auf phenyldithiokarbaminsaures Ammon, Entstehung der β-Methyl-ν-Phenylrhodaninsäure hiebei. R. Andreasch und A. Zipser. 179 u. 180.

***m*-Brom-*o*-Toluidin**: siehe 5-Brom-2-Aminotoluol.

Butan-1, 3-diol (β-Butylenglykol): Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf dasselbe, Nachweis, daß hiebei wahrscheinlich Normalbutyraldehyd und Methyläthylketon, ferner ein ungesättigter Körper $C_8H_{14}O$, der mit Hydroxylamin und mit Zinkäthyl reagiert und schließlich ein gesättigter, nicht oximierbarer Körper $C_{12}H_{20}O$ entsteht. F. Bauer. 1—11.

Butan-1, 3-diol: Einwirkung von Schwefelsäure auf dasselbe, Entstehung von Äthylen, Butyraldehyd, Methyläthylketon und dem ungesättigten Aldehyd $C_8H_{14}O$ (α-Äthyl-β-Propylacrolein) hiebei. V. Kadiera. 332 – 340.

Buttersäure (normale): Zur Identifizierung des normalen Butyraldehyds aus einem Gemenge desselben mit Methyläthylketon durch Oxydation mit Silberoxyd dargestellt. F. Bauer. 5 u. 6.

— Entstehung derselben bei der Oxydation des α-Äthyl-β-Propylacroleïns. V. Kadiera. 338 u. 339.

β-Butylenglykol: siehe Butan-1, 3-diol.

Butyraldehyd (normaler): Entstehung desselben bei der Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf das Butan 1, 3-diol, Nachweis des Normalbutyraldehyds in einem Gemenge mit Methyläthylketon durch Oxydation mit Silberoxyd zur normalen Buttersäure. F. Bauer. 4—7.

— Entstehung desselben bei der Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf das Butan 1, 3-diol, Identifizierung durch Überführung in normale Buttersäure. V. Kadiera. 335 u. 336.

Butyronpinakon: Darstg. aus Butyron, Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure, Entstehung eines ungesättigten Kohlenwasserstoffs $C_{14}H_{26}$ und eines Körpers $C_{14}H_{28}O$ hiebei. K. Zumpfe. 125 u. f.

C.

Cadmiumchlorid: Einwirkung desselben auf Kaliumchromat in wässeriger Lösung, Entstehung des Kaliumcadmiumchromates ($4CdOK_2O.4CrO_3.3H_2O$) hiebei. M. Gröger. 528 u. 529.

— Einwirkung desselben auf Natriumchromat in wässeriger Lösung, Entstehung eines basischen Cadmiumchromates hiebei. M. Gröger. 531 u. 532.

— Einwirkung desselben auf Ammoniumchromat in wässeriger Lösung, Entst. des Ammoniumcadmiumchromates ($4CdO.(NH_4)_2O.4CrO_3.3H_2O$) hiebei. M. Gröger. 533.

Cadmiumchromate, basische: Entstehung derselben bei der Einwirkung kochenden Wassers auf das Kaliumcadmiumchromat sowie auf das Ammoniumcadmiumchromat und bei der Fällung von Natriumchromat mit Cadmiumchlorid. M. Gröger. 528 u. f.

Cadmiumsulfat: Einwirkung von Kaliumchromat auf dasselbe in wässeriger Lösung, Entst. des Kaliumcadmiumchromates ($4CdO.K_2O.4CrO_3.3H_2O$) hiebei. M. Gröger. 529 u. 530.

Calciumhydroxyd: Einwirkung desselben auf Isobutyraldehyd, Entstehung von Isobutyraldol und Octoglykolmonoisobutyrat (?) bei Anwendung von Kalkwasser, von Isobutyraldol, Octoglykolmonoisobutyrat, Octoglykol und Isobuttersäure bei Anwendung von Kalkmilch bei gewöhnlicher Temperatur, von Isobutylalkohol, Octoglykol und Isobuttersäure bei Anwendung von Kalkmilch bei 150°. P. Herrmann. 188—196.

Calciumsalz der dem Oxylakton $C_6H_{10}O_3$ entsprechenden Oxysäure: Darstg., Eig., Zus. E. Glaser. 49.

— der zweibasischen (1-Oxy-2, 2-Dimethyl-2-Methylol-) Äthylmalonsäure: Darstg., Eig., Zus. A. Silberstein. 16 u. 17.

Capronaldehyd: Kondensation desselben mit Acetamid zum Körper $C_{10}H_{20}O_2N_2$. M. Reich. 970 u. f.

Carbamidderivate: Darstg. aus Oxamidderivaten durch Erhitzen mit rotem Quecksilberoxyd. P. C. Taussig. 375 u. f.

Carbanilid: Entstehung aus Oxanilid durch Erhitzen mit rotem Quecksilberoxyd. P. C. Taussig. 376—378.

Carbonyltolidin: siehe *o*-Tolidinharnstoff.

2-Carboxy-5, 6-Dimethoxyphenoxyessigsäure: Entstehung derselben neben 6-Nitrohomoveratrol und 4,5,4',5'-Tetramethoxy-2,2'-Dinitrodibenzyl bei der Zersetzung des Dinitrotetramethylhämatoxylons durch Ätzkali. J. Herzig und J. Pollak. 889—893.

— Methylester derselben. J. Herzig und J. Pollak. 892.

2-Carboxylbenzoyl-α-Aminopropionsäure (Phtaloylalanin): Darstg. des Barytsalzes derselben aus dem Phtalylalaninester durch Verseifung mit Barytwasser. Darstg. der freien Säure, ausgehend vom Phtalylalanin, Eig., Zus. R. Andreasch. 781—783.

Caseansäure: Isolierung derselben aus den bei der Hydrolyse des Caseïns mit Salzsäure entstehenden Produkten in Form des Kupfersalzes. Darstg. aus dem Kupfersalz. Eig., Zus. Zd. H. Skraup. 637—639, 646—649.

Caseïn: Hydrolyse desselben durch Salzsäure, Entstehung von Aminooxybernsteinsäure, Dioxyaminokorksäure und Diaminoadipinsäure in sehr kleinen Mengen, hingegen beträchtlicherer Mengen von Diaminoglutarsäure, Caseansäure und (*d*)- und (*r*)-Caseïnsäure. Zd. H. Skraup. 634 u. f.

Caseïnsäure: Isolierung derselben aus den bei der Hydrolyse des Caseïns mit Salzsäure entstehenden Produkten in Form des Kupfersalzes. Darstg. der rechtsdrehenden Säure (*d*-Caseïnsäure) hieraus, Eig., Zus. derselben, Kupfersalz. Zd. H. Skraup. 637—639, 649—652.

d-**Caseïnsäure**: siehe unter Caseïnsäure.

r-**Caseïnsäure**: Darstg. aus den bei der Hydrolyse des Caseïns entstehenden Produkten, Trennung von der *d*-Caseïnsäure und von der Dioxydiaminokorksäure, Eig., Zus., Kupfersalz. Zd. H. Skraup. 649—656.

Chinaldinsäure: Methode zur Darstg. dieser Säure. Nachweis, daß sie in sodaalkalischer Lösung mit Jodmethyl nicht unter Betaïnbildung reagiert. H. Meyer. 1198.

Chinaldinsäureamid: Darstg. aus dem Chlorid wie auch aus dem Methylester durch Einwirkung von Ammoniak, Eig., Überführung mittels Thionylchlorids in das Nitril. H. Meyer. 1199 u. 1200.

Chinaldinsäurechlorid: Darstg., Eig., Überführung in den Methylester sowie in das Amid. H. Meyer. 1199.

Chinaldinsäuremethylester: Darstg. aus dem Chlorid durch Einwirkung von Methylalkohol, Eig., Zus., Überführung durch Ammoniak in das Amid. H. Meyer. 1199.

Chinaldinsäurenitril: Darstg. aus dem Amid mittels Thionylchlorid. Eig., Zus., Golddoppelsalz. H. Meyer. 1199 u. 1200.

2-Chlor-5-Acetamidobenzaldehyd: Darstg. aus dem salzsauren Salz des 2-Chlor-5-Amidobenzaldehyds. Eig., Zus. P. Cohn und A. Blau. 368.

2-Chlor-5-Amidobenzaldehyd: Darstg. des salzsauren Salzes desselben in amorphem Zustande durch Reduktion des 2-Chlor-5-Nitrobenzaldehyds mit überschüssigem Bisulfit, Überführung in den 2-Chlor-5-acetamidobenzaldehyd. P. Cohn und A. Blau. 368.

Chloressigsäureäthylester: Darstg. der ν-Phenylrhodaninsäure durch Einwirkung von phenyldithiokarbaminsaurem Ammon auf denselben. R. Andreasch und A. Zipser. 159.

Chlorhydrat der Amido-β-Resorcylsäure: Darstg., Eig., Zus. F. v. Hemmelmayr. 41.

— der Base $C_{19}H_{21}N_2Cl$: Darstg., Eig., Zus. K. Kaas. 1147 u. 1148.

— der Benzoylbase $C_{26}H_{25}N_2O_3$: Darstg., Eig., Zus. K. Kaas. 1148u. 1149.

— der Diäthylanthranilsäure: H. Meyer. 490.

— des 1, 3-Diphenyl-3-Methylallylamins: Darstg., Eig., Zus. F. Henrich und A. Wirth. 438 u. 439.

Chlorhydrat des Kondensationsproduktes aus Aminoaceton und **Benzaldehyd**: Darstg., Eig., Zus. Th. Alexander. 1076.

— des Methyl-β-*i*-Pseudocinchonicins: Darstg., Eig., Zus., Identität mit dem Chlorhydrat der Base, die aus dem Jodmethylat des β-*i*-Cinchonins durch Einwirkung von Kali erhalten wird. K. Kaas. 1151 u. 1152.

— des Reduktionsproduktes der bei der Einwirkung von Benzaldehyd auf das Aminoaceton entstehenden Base. Eig., Zus. Th. Alexander. 1078u. 1079.

Chlorid der Fluorenonkarbonsäure: siehe Fluorenonkarbonsäurechlorid.

***o*-Chlor-*m*-nitrobenzaldehyd**: identisch mit 2-Chlor-5-Nitrobenzaldehyd.

— Darstg., Eig., Zus., Phenylhydrazon, Oxim, Reduktion durch überschüssiges Bisulfit zum 2-Chlor-5-amidobenzaldehyd, der in den 2-Chlor-5-acetamidobenzaldehyd übergeführt wurde. P. Cohn und A. Blau. 366 bis 368.

— Einwirkung von Dimethylamin, Entstehung des *m*-Nitro-*o*-dimethylamidobenzaldehyds hiebei. P. Cohn und A. Blau. 368 u. 369.

— Kondensation mit Anilin zum *o*-Chlor-*m*-nitrobenzylidenanilin. P. Cohn und A. Blau. 369 u. 370.

— Kondensation mit α-Naphtylamin zum *o*-Chlor-*m*-Nitrobenzyliden-α-Naphtylamin. P. Cohn und A. Blau. 371.

— Kondensation mit *o*-Toluidin zum *o*-Chlor-*m*-nitrobenzyliden-*o*-Toluidin. P. Cohn und A. Blau. 370 u. 371.

— Kondensation mit *p*-Toluidin zum *o*-Chlor-*m*-nitrobenzyliden-*p*-toluidin. P. Cohn und A. Blau. 370.

***o*-Chlor-*m*-nitrobenzylidenanilin**: Darstg. aus *o*-Chlor-*m*-nitrobenzaldehyd und Anilin. Eig., Zus. P. Cohn und A. Blau. 369 und 370.

***o*-Chlor-*m*-nitrobenzyliden-α-naphtylamin**: Darstg. aus *o*-Chlor-*m*-Nitrobenzaldehyd und α-Naphtylamin. Eig., Zus. P. Cohn und A. Blau. 371.

***o*-Chlor-*m*-nitrobenzyliden-*o*-toluidin**: Darstg. aus *o*-Chlor-*m*-nitrobenzaldehyd und *o*-Toluidin. Eig., Zus. P. Cohn und A. Blau. 370 und 371.

***o*-Chlor-*m*-nitrobenzyliden-*p*-toluidin**: Darstg. aus *o*-Chlor-*m*-nitrobenzaldehyd und *p*-Toluidin. Eig., Zus. P. Cohn und A. Blau. 370.

Chloroplatinat der Base aus Benzaldehyd und Diacetonalkamin. Darstg., Eig., Zus. M. Kohn. 861.

— der Base aus Benzaldehyd und Methyldiacetonalkamin: Darstg., Eig., Zus. M. Kohn. 864.

— der Base aus Formaldehyd und Äthyldiacetonalkamin: Darstg., Eig., Zus. M. Kohn. 845.

— der Base aus Formaldehyd und Diacetonalkamin: Darstg., Eig., Zus. M. Kohn. 829.

— der Base aus Formaldehyd und Methyldiacetonalkamin: Darstg., Eig., Zus. M. Kohn. 836 und 837.

— der Base aus Isobutyraldehyd und Diacetonalkamin: Darstg., Eig., Zus. M. Kohn. 854.

— der Base aus Isobutyraldehyd und Methyldiacetonalkamin: Darstg., Eig., Zus. M. Kohn. 857 u. 858.

Chloroplatinat des Äthyldiacetonalkamins: Darstg., Eig., Zus. M. Kohn. 843.
— des Chloräthylates der Base aus Formaldehyd und Methyldiacetonalkamin: Darstg., Eig., Zus. M. Kohn. 840 u. 841.
— des Chlormethylates der Base aus Formaldehyd und Äthyldiacetonalkamin: Darstg., Eig., Zus. M. Kohn. 847.
— des Chlormethylates der Base aus Formaldehyd und Methyldiacetonalkamin: Darstg., Eig., Zus. M. Kohn. 839 u. 835.
— des Chlormethylates aus dem β-Oxyisohexylamin: Darstg., Eig., Zus., M. Kohn. 848 u. 849.
— des Dimethyl-*o*-amidobenzaldehys: Darst., Eig., Zus. P. Cohn u. A. Blau. 372 u. 373.
— des Dimethyldiacetonalkamins: Darstg., Eig., Zus. M. Kohn. 140 u. 141.
— des 1, 3-Diphenyl-3-Methylallylamins: Darstg., Eig., Zus. F. Henrich und A. Wirth. 439.
— des Enneamethylendiamins: Dargestellt zur Identifizierung des Enneamethylendiamins. R. Scheuble und E. Loebl. 1086.
— des Heptylamins: Dargestellt zur Identifizierung des Heptylamins. R. Scheuble und E. Loebl. 1086.
— des Kondensationsproduktes aus Aminoaceton und Benzaldehyd: Darstg., Eig., Zus. Th. Alexander. 1076 u. 1077.
— des Methyldiacetonalkamins: Darstg., Eig., Zus. M. Kohn. 138 u. 139.
— des normalen Amylamins: Dargestellt zur Identifizierung des normalen Amylamins. R. Scheuble und E. Loebl. 1094.
— des primären Sekundärbutylmethylamins: Dargestellt zur Identifizierung des primären Sekundärbutylmethylamins. R. Scheuble und E. Loebl. 1099.
— des Tertiärbutylmethylamins; Dargestellt zur Identifizierung des Tertiärbutylmethylamins. R. Scheuble und E. Loebl. 1096.

Chromoxydsulfat: Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf dasselbe, Entstehung des »unlöslichen roten schwefelsauren Chromoxyds« hiebei. R. Silberberger. 224 u. 225.

Chromschwefelsäure: Versuch, deren Baryumsalz darzustellen. R. Silberberger. 227—229.
— Versuch, dieselbe durch Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf Chromsulfat darzustellen; Nachweis, daß jedoch hiebei das »rote, unlösliche schwefelsaure Chromoxyd« entsteht. R. Silberberger. 224 u. 225.

β-*i*-Cinchonicin: Einwirkung von Benzoylchlorid, Entstehung des Chlorhydrates einer Benzoylbase ($C_{26}H_{25}N_2O_2$.HCl) hiebei. K. Kaas. 1148 u. 1149.
— Einwirkung von Essigsäureanhydrid. K. Kaas. 1149 u. 1150.
— Einwirkung von Jodmethyl, Entstehung eines Jodmethylates hiebei. K. Kaas. 1150.
— Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf das Chlorhydrat, Entstehung der Base $C_{19}H_{21}N_2Cl$ hiebei. R. Kaas. 1147 u. 1148.

β-*i*-Cinchonin: Einwirkung von Salzsäure auf dasselbe, Entstehung von Trihydrochlorcinchonin hiebei. Zd. H. Skraup und R. Zwerger. 903.

α-*i*-Cinchonin: Einwirkung von Salzsäure auf dasselbe bei gewöhnlichem Druck, Entstehung von geringen Mengen von Hydrochlorcinchonin hiebei. Zd. H. Skraup und R. Zwerger. 898.

— Einwirkung von Salzsäure auf dasselbe bei erhöhtem Druck, Entstehung von Hydrochlorcinchonin neben Hydrochlor-α-*i*-Cinchoninhiebei. Zd. H. Skraup und R. Zwerger. 898—900.

— Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf dasselbe, Entstehung von Hydrobromcinchonin hiebei. Zd. H. Skraup und R. Zwerger. 903 u. 904.

Cinchonin: Einwirkung von Chlor auf dasselbe, Entstehung des Cinchonindichlorids hiebei. Zd. H. Skraup und R. Zwerger. 904 und 905.

Cinchonindichlorid: Entstehung desselben bei der Einwirkung von Chlor auf Cinchonin. Zd. H. Skraup und R. Zwerger. 904 u. 905.

β-Cinnamylen-ν-Äthylrhodaninsäure: Darstg. durch Kondensation von Zimtaldehyd mit ν-Äthylrhodaninsäure. Eig., Zus. R. Andreasch und A. Zipser. 177 u. 178.

β-Cinnamylen-ν-Methylrhodaninsäure: Darstg. durch Kondensation von Zimtaldehyd mit ν-Methylrhodaninsäure. Eig., Zus. R. Andreasch und A. Zipser. 172 u. 173.

α-Cyanchinolin: siehe unter Chinaldinsäurenitril.

2-Cyanfluoren: Darstg. aus Fluoren durch Nitrierung, Reduktion des 2-Nitrofluorens zum 2-Aminofluoren und Ersatz der Amidogruppe gegen Cyan nach Sandmeyer. Eig., Zus. M. Fortner. 446 u. 447.

Cyansäure: Entstehung derselben, bezw. des Allophansäureesters bei der Spaltung des Bromderivates des Nitromalonamids neben Dibromnitroacetamid und Nitromalonamid. F. Ratz. 694—700.

— Entstehung derselben neben Nitroacetamid bei der Einwirkung von Kalilauge auf das Nitromalonamid. F. Ratz. 712 u. 713.

D.

Dekamethylendiamin: Nebenprodukt bei der Darstg. des Dekamethylenglykols aus Sebacinsäureamid. R. Scheuble und E. Loebl 344.

Dekamethylenglykol (Dekan 1, 10-diol): Darstg. durch Reduktion des Sebacinsäureamids mit Natrium in Amylalkohol. R. Scheuble und E. Loebl 344 und 345.

Dextrose: Unterscheidung derselben von Saccharose in Pflanzengeweben. E. Senft. 407.

Diacetamid: Entstehung desselben neben *p*-Jodacetanilid und Kohlensäure bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf *p*-Jodphenylharnstoff. R. Doht. 954 und 955.

Diacetat des Enneamethylenglykols: Darstg., Eig., Zus. R. Scheuble und E. Loebl. 1086.

Diacetonalkamin: Darstg. aus dem Diacetonamin, M. Kohn. 141 und 142.

— Einwirkung von Jodmethyl auf dasselbe, Entstehung eines Jodmethylates $C_9H_{22}ONJ$ hiebei. Identität dieses Jodmethylates mit dem Jodmethylat, daß bei der Einwirkung von Jodmethyl auf den Aminoalkohol $C_7H_{17}NO$ entsteht und mit dem Jodmethyladditionsprodukte des Aminoalkohols $C_8H_{19}NO$. Der Aminoalkohol $C_7H_{17}NO$ (Methyldiacetonalkamin) wurde durch Reduktion der aus Methylamin und Mesityloxyd, der Aminoalkohol $C_8H_{19}NO$ (Dimethyldiacetonalkamin) durch Reduktion der aus Dimethylamin und Mesityloxyd entstehenden Ketonbase dargestellt. M. Kohn. 135 und f.

— Einwirkung desselben auf Benzaldehyd, Entstehung einer einsäurigen Base hiebei unter Wasseraustritt. M. Kohn. 858 und f.

— Einwirkung desselben auf Formaldehyd, Entstehung einer einsäurigen Base hiebei unter Wasseraustritt. M. Kohn. 827 und f.

— Einwirkung desselben auf Isobutyraldehyd, Entstehung einer einsäurigen Base hiebei unter Wasseraustritt. M. Kohn. 852 und f.

Diacetonamin: Darstg. von Diacetonalkamin aus demselben. M. Kohn. 141 und f.

Diacetylderivat der Leukoverbindung des 5, 7-Dimethyl-8-Oxyfluorons: Darstg., Eig., Zus. J. Liebschütz und F. Wenzel. 327 und 328.

Diäthylanthanilsäure: Entstehung des Jodhydrates derselben bei der Einwirkung von Jodäthyl auf Anthranilsäure, Darstg. aus dem Jodhydrat nach Einwirkung von Silberoxyd, Eig., Zus., Perjodiol. H. Meyer. 487 und f.

Diamidoadipinsäure: Isolierung derselben aus den bei der Hydrolyse des Caseïns durch Salzsäure entstehenden Produkten, Trennung von der Diamidoglutarsäure, Eig., Zus., Kupfersalz. Zd. H. Skraup. 636—643.

***o*-Diamidobenzalazin:** Darstg. aus *o*-Amidobenzaldehyd und Hydrazin, Eig. Zus. P. Cohn und A. Blau. 374.

Diamidoglutarsäure: Isolierung derselben aus den bei der Hydrolyse des Caseïns durch Salzsäure entstehenden Produkten, Trennung von der Diamidoadipinsäure, Eig., Zus., Kupfersalz. Zd. H. Skraup. 636—643.

Diaminoadipinsäure siehe unter Diamidoadipinsäure.

Diaminodioxykorksäure siehe unter Dioxydiaminokorksäure.

Diaminoglutarsäure siehe unter Diamidoglutarsäure.

Diazotierung der Amido-β-Resorcylsäure. F. v. Hemmelmayr. 44 und 45.

Dibenzalanthracen: Entstehung desselben bei der Einwirkung von Wasser, von Kaliumacetat, sowie von Bleiacetat, von Chinolin, beim Erhitzen mit Eisessig aus dem Monobromdibenzylanthracen. E. Lippmann und R. Fritsch. 794—798.

— (bimolekulares): Entstehung desselben durch Erhitzen, durch Einwirkung von Kaliumacetat sowie von Bleiacetat (neben $C_{28}H_{20}$), durch Einwirkung von Chinolin (neben $C_{28}H_{20}$) aus dem Monobromdibenzylanthracen. E. Lippmann und R. Fritsch. 794—798.

Dibenzalanthracen: (bimolekulares): Eig., Zus. E. Lippmann und R. Fritsch. 797 und 798.

— Eig., Zus. desselben. E. Lippmann und R. Fritsch. 799 und 800.

— Darst. aus dem Monobromdibenzylanthracen durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid. E. Lippmann und R. Fritsch. 799 und 800.

Dibenzylanthracen: Darst., Eig., Überführung in das Monobromdibenzylanthracen. E. Lippmann und R. Fritsch. 793 und 794.

Dibromdiketodimethyltetrahydroxanthydrolmonoäthyläther: Darstg. aus dem 5, 7-Dimethyl-8-Oxyfluoron; Eig., Zus. J. Liebschütz und F. Wenzel. 330 und 331.

Dibromdiketodimethyltetrahydroxanthydrolmonomethyläther: Darst. aus dem Monobromprodukt des 5, 7-Dimethyl-8-Oxyfluorons durch Bromaddition und Behandlung des Tribromderivates mit Methylalkohol. J. Liebschütz und F. Wenzel. 329 und 330.

— Direkte Darstg. aus dem 5, 7-Dimethyl-8.Oxyfluoron; Eig., Zus. J. Liebschütz und F. Wenzel. 329 und 330.

Dibromid $C_{14}H_{26}Br_2$: Darstg. aus dem Kohlenwasserstoff $C_{14}H_{26}$; Eig., Zus., K. Zumpfe. 126 und 127.

Dibromid des Lactons der 4-Dimethylmethylol-Croton-1-säure, Darstg. Eig., Zus. A. Silberstein. 15.

— des Lactucons; Darstg. aus Lactucon durch Bromaddition, Eig., Zus. C. Pomeranz und F. Sperling. 791.

Dibrommethylphloroglucin: Entstehung desselben neben Monobrommethylphloroglucincarbonsäure bei der Bromierung der Methylphloroglucincarbonsäure. Analyse. A. Schreier und F. Wenzel 314 und 315.

Dibromnitroacetamid: Entstehung desselben bei der Spaltung des Bromderivates des Nitromalonamids neben Nitromalonamid und Cyansäure, beziehungsweise Allophansäureester. F. Ratz. 694—700.

— Darst. aus dem Nitroacetamid, Eig., Zus., Entstehung eines Gemenges von Dibrom- und Tribromnitromethan beim Kochen des Dibromnitroacetamids mit Wasser, Überführung in das Monobromnitroacetamid. F. Ratz. 723—729.

Dibromnitromethan: Entstehung desselben neben Tribromnitromethan bei der Einwirkung von Wasser auf das Dibromnitroacetamid. F. Ratz. 725 u. 726.

Dibrom-*o*-Oxaltoluid: Entstehung bei Bromierung des *o*-Oxaltoluids neben dem Monobrom-*o*-Oxaltoluid, Eig., Zus., Verseifung mit alkoholischem Kali zu 5-Brom-2-Aminotoluol und Oxalsäure. P. C. Taussig. 378—380.

α-β-Dibrompropionsäureäthylester: Einwirkung desselben auf Phtalimidkalium, Entstehung eines Kondensationsproduktes eines Bromakrylsäureesters (?) hiebei neben Phtalimid. R. Andreasch. 783 und 784.

Dilakton $C_{28}H_{18}O_4$: Entstehung desselben bei der Oxydation des Benzylbenzoesäuremethylester. H. Meyer. 1185.

Dimethyläthergallussäure: Überführung derselben in den Methylester durch Einwirkung von Salzsäuregas und Methylalkohol. J. Herzig und J. Pollak. 519.

Dimethyläthergallussäuremethylester: Darstg. aus der Dimethyläthergallussäure durch Einwirkung von Chlorwasserstoff auf die methylalkoholische Lösung, Eig., Zus. J. Herzig und J. Pollak. 519.

Dimethylätherpyrogallocarbonsäure (2, 3, 4-Trioxybenzol 3, 4-Dimethyläther-1-Carbonsäure): Darstg. aus dem Methylester durch Verseifung, Eig., Zus., Überführung durch Abspaltung von Kohlendioxyd in Pyrogalloldimethyläther. J. Herzig und J. Pollak, 513 und 514.

— Darstg. aus der Pyrogallocarbonsäure durch Behandlung mit Kali und Dimethylsulfat. J. Herzig und J. Pollak. 518.

Dimethylätherpyrogallocarbonsäuremethylester: Darstg. aus dem Pyrogallocarbonsäureester durch Einwirkung von Diazomethan, Eig., Zus., Acetylderivat, Verseifung zur Dimetylätherpyrogallocarbonsäure. J. Herzig und J. Pollak. 511—513.

— Entstehung desselben neben Triätherester bei der Einwirkung von Kali und Dimethylsulfat auf die Pyrogallocarbonsäure. J. Herzig und J. Pollak. 518.

— siehe auch unter Dimethyläther des Pyrogallocarbonsäuremethylesters.

Dimethyläther der Pyrogallocarbonsäure: siehe Dimethylätherpyrogallocarbonsäure.

— des Pyrogallocarbonsäuremethylesters: Entstehung desselben bei der Einwirkung von Diazomethan auf den Monomethylätherester neben geringen Mengen des Triätheresters. J. Herzig und J. Pollak. 509 und 510.

Dimethyl-*o*-amidobenzaldehyd: Darstg. aus *o*-Amidobenzaldehyd durch Methylierung mittels Dimethylsulfat, Trennung vom unangegriffenen *o*-Amidobenzaldehyd und vom einfach methylierten Aldehyd, Eig., Chloroplatinat, Oxim, Überführung in das Tetramethyl-*o*-Diamidobenzalazin. P. Cohn und A. Blau. 371—373.

Dimethylamin: Nachweis, daß das Einwirkungsprodukt desselben auf das Mesityloxyd als Dimethyldiacetonamin aufzufassen ist. M. Kohn. 135 u. f.

— Einwirkung auf *o*-Chlor-*m*-Nitrobenzaldehyd, Entstehung des *m*-Nitro-*o*-dimethylamidobenzaldehyds hiebei. P. Cohn und A. Blau. 368—369.

Dimethylanilinoxalat saures: Eig., Zus. P. C. Taussig. 384.

Dimethyldiacetonalkamin: Darstg. durch Reduktion bei der Einwirkung von Dimethylamin auf das Mesityloxyd entstehenden Ketonbase, des Dimethyldiacetonamins, Eig., Zus., Chloroplatinat, Darstg. des Jodmethyladditionsproduktes. M. Kohn. 139—141, 146—148.

Dimethyldiacetonamin: Nachweis, daß die bei der Einwirkung des Dimethylamins auf das Mesityloxyd entstehende Ketonbase als Dimethyldiacetonamin aufzufassen ist. Reduktion zum Dimethyldiacetonalkamin. M. Kohn. 135 u. f.

Dimethylmalonsäure: Entstehung derselben bei der Oxydation der Lactonsäure der (1-Oxy-2, 2-Dimethyl-2-Methylol-) Äthylmalonsäure. A. Silberstein. 18 und 19.

5, 7-Dimethyl-8-Oxyfluoron: Entstehung desselben bei der Entmethylierung des bei der Kondensation von Salizylaldehyd mit dem 1, 4, 5-Trimethylphlorotriol sich bildenden Fluoronderivates. J. Liebschütz und F. Wenzel 324 und 325.

— Überführung derselben durch Einwirkung von Diazomethan in das Fluoronderivat, das auch bei der Kondensation des 1, 4, 5-Trimethylphlorotriols mit Salizylaldehyd entsteht. J. Liebschütz und F. Wenzel 325 und 326.

— Reduktion zur Leukoverbindung; Diacetylderivat der Lenkoverbindung. J. Liebschütz und F. Wenzel. 326—328.

— Einwirkung von Brom auf dasselbe, Entstehung eines Monobromproduktes bei der Einwirkung von einem Molekül Brom unter Austritt von Bromwasserstoff. J. Liebschütz und F. Wenzel. 328 und 329.

— Überführung in ein Dibrommethoxylderivat (Dibromdiketodimethyltetrahydroxanthydrolmonomethyläther.) J. Liebschütz und F. Wenzel. 329 und 330.

— Überführung in ein Dibromäthoxylderivat (Dibromdiketodimethyltetrahydroxanthydrolmonoäthyläther). J. Liebschütz und F. Wenzel. 330 und 331.

Dimethylphloroglucin: Monomethyläther desselben siehe 1, 4, 5-Trimethylphlorotriol und 1, 5, 6-Trimethylphlorotriol.

Dimethylphloroglucin: Kondensation desselben mit seinem Aldehyd durch konzentrierte Schwefelsäure zur Schwefelsäureverbindung, durch konzentrierte Salzsäure zur Salzsäureverbindung des Tetramethyltrioxyfluorons. F. Wenzel und A. Schreier. 666—669.

Dimethylphloroglucinaldehyd: Kondensation desselben mit Dimethylphloroglucin durch konzentrierte Schwefelsäure zur Schwefelsäureverbindung, durch konzentrierte Salzsäure zur Salzsäureverbindung des Tetramethyltrioxyfluorons. F. Wenzel und A. Schreier 666—769.

***m*-Dinitrobenzol:** Gleichgewicht zwischen demselben und Naphtalin. R. Kremann. 1281—1284.

— Gleichgewicht zwischen demselben und Anilin. R. Kremann. 1295 bis 1299.

***m*-Dinitrocarbanilid:** Entstehung desselben aus *m*-Dinitrooxanilid durch Erhitzen mit rotem Quecksilberoxyd. Analyse. P. C. Taussig. 388—390.

Dinitrodihydrocuminsäure: Darstg. derselben durch Einwirkung von roter rauchender Salpetersäure auf Rohparakautschuk (gereinigt), Eig., Methylester, Acetylderivat. R. Ditmar. 466 und f.

— Bestimmung der NO_3-Gruppen in derselben. R. Ditmar. 472.

***m*-Dinitrooxanilid:** Darstg. aus dem Oxalat des *m*-Nitranilins durch Erhitzen. Überführung durch Erhitzen mit rotem Quecksilberoxyd in das *m*-Dinitrocarbanilid. P. C. Taussig 388—390.

2, 4-Dinitrophenol: Gleichgewicht zwischen demselben und Naphtalin. R. Kremann. 1287—1289.

Dinitrotetramethylhämatoxylon: Nachweis, daß dasselbe sich nicht acetylieren läßt. J. Herzig und J. Pollak. 888 und 889.

— Zersetzung desselben mit Kali, Entstehung des 6-Nitrohomoveratrols, des 4, 5, 4', 5'-Tetramethoxy-2, 2'-Dinitrodibenzyls und der 2-Carboxy-5, 6-Dimethoxyphenoxyessigsäure hiebei. J. Herzig und J. Pollak. 889—893.

1, 2, 4-Dinitrotoluol: Gleichgewicht zwischen demselben und Naphtalin. R. Kremann. 1275—1277.

Dinitrotoluol: Gleichgewicht zwischen demselben und Anilin. R. Kremann. 1304—1307.

Dioxydiaminokorksäure: Darstg. aus den bei der Hydrolyse des Caseïns durch Salzsäure entstehenden Produkten, Eig., Zus., Kupfersalz. Zd. H. Skraup. 652—654.

Dipalmitinölsäureglyzerid: Anwesenheit desselben im Fett aus den Früchten der Dipterocarpus-Arten. Analyse. J. Klimont. 931 und 932.

Diphensäureanhydrid: Kondensation desselben mit Toluol, Entstehung von Toluyl-(4)-Fluorenon neben Fluorenonkarbonsäure hiebei. H. Pick. 980 und 981.

Diphenylcarbamid siehe Carbanilid.

Diphenylenketoncarbonsäure (2): Darstg. aus der 2-Fluorencarbonsäure durch Oxydation, Chlorid, Methylester. M. Fortner. 451 und 452.

— Identität derselben mit der Diphenylenketonmonocarbonsäure aus Reten. M. Fortner. 451 und 452.

Diphenylharnstoff: Entstehung desselben neben Ammoniak und *p*-, beziehungsweise *o*- und *m*-Jodanilin bei der Einwirkung von Anilin auf *p*-, beziehungsweise *o*- und *m*-Jodphenylharnstoff. R. Doht. 962—964.

1, 3-Diphenyl-3-Methylallylamin: Darstg. durch Reduktion des Syn-Dypnonoxims, Chlorhydrat, Pikrat, Chloroplatinat. F. Henrich und A. Wirth. 438—440.

Diphenyloxamid siehe Oxanilid.

Diphenylphtalid: siehe unter Phtalophenon.

Diphenylpyridin: Entstehung desselben neben Phenylpyrimidin und Triphenylbenzol bei der Kondensation von Formamid mit Acetophenon. M. Reich. 975 u. f.

Diphenylthioharnstoff (symmetrischer): Entstehung aus *v*-Phenylrhodaninsäure durch Spaltung mit Alkalien, neben Kohlensäure, Schwefelwasserstoff und Thioglykolsäure, Eig. Analyse. R. Andreasch u. A. Zipser. 166 und 167.

Dipterocarpus-Arten: Zusammensetzung des Fettes aus den Früchten derselben. J. Klimont. 929—932.

Dissoziationsgrad: Bestimmung desselben bei in der Schmelze dissoziierenden Verbindungen (Phenol-Anilin, Phenol-Pikrinsäure, Nitrosodimethylanilin-Anilin). R. Kremann. 1262—1268.

Distearinölsäureglyzerid: Anwesenheit desselben im Fett aus den Früchten der Dipterocarpus-Arten. Analyse. J. Klimont. 931.

m-Ditolylharnstoff: Darstg. aus *m*-Toluidin durch Erhitzen mit Harnstoff. P. C. Taussig. 382.

— Entstehung desselben aus dem *m*-Tolyloxamid durch Erhitzen mit rotem Quecksilberoxyd. Analyse. P. C. Taussig. 382 und 383.

o-Ditolylharnstoff: Entstehung aus *o*-Oxaltoluid durch Erhitzen mit rotem Quecksilberoxyd. Zus. P. C. Taussig. 378.

Ditolyltaurocarbaminsäureanhydrid: siehe unter Anhydrid der Di-*p*-Tolyltaurocarbaminsäure.

Dixylylharnstoff: Entstehung aus Oxalxylid durch Erhitzen mit rotem Quecksilberoxyd. P. C. Taussig. 381.

Dodecylalkohol: Darstg. desselben durch Reduktion des Laurinsäureamids mit Natrium in äthylalkoholischer sowie in amylalkoholischer Lösung. Zus. R. Scheuble und E. Loebl. 348—353.

Dodecylamin: Nebenprodukt bei der Darstg. des Dodecylalkohols aus dem Laurinsäureamid. R. Scheuble und E. Loebl. 351 und 353.

Doppelchromate: Konstitution derselben. M. Gröger. 534.

Dypnon: Darstg. desselben aus Acetophenon, Überführung in das Syn-Dypnonoxim und in das Antidypnonoxim. F. Henrich und A. Wirth. 431 bis 436.

— Entstehung von Benzoesäure beim Erhitzen desselben mit konzentrierter Salzsäure. F. Henrich und A. Wirth. 442.

E.

Eisenoxyduloxyd: Entstehung desselben beim Erhitzen von Eisen im Kohlensäurestrom auf 1100 bis 1200°. J. Donau. 181—187.

Eisenvitriol: Bestimmung des Schwefelsäuregehaltes durch Fällung mit alkoholischer Strontiumchloridlösung. R. Silberberger. 241 und 242.

Enneamethylendiamin: Entstehung desselben bei der Reduktion des Azelaïnsäureamids mit Natrium in Amylalkohol neben dem Enneamethylenglykol. R. Scheuble und E. Loebl. 1086.

Enneamethylenglykol: Darstg. durch Reduktion des Azelaïnsäureamids mittels Natriumin Amylalkohol, Eig., Zus., Diacetat. R. Scheuble und E. Loebl. 1085—1087.

Ergosterin: Anwesenheit minimaler Quantitäten desselben im Fette des Fliegenpilzes. W. Heinisch und J. Zellner. 542.

Essigsäure: Zur Identifizierung des Methyläthylketons aus demselben durch Oxydation mit Chromsäure dargestellt. F. Bauer. 6.

— Entstehung derselben bei der Verseifung des Lactucons mit alkoholischem Kali neben Lactucol. C. Pomeranz und F. Sperling. 789 und 790.

Essigsäureisobutylester: Dargestellt zur Identifizierung des Isobutylalkohols. P. Herrmann. 194 und 195.

F.

Ferrischwefelsäure: Baryumsalz derselben die verunreinigende Substanz des bei Anwesenheit von Ferrisalzen gefällten Baryumsulfates. R. Silberberger. 229 und 230.

Fett aus den Früchten der Dipterocapus-Arten, Zusammensetzung desselben. J. Klimont. 929—932.

— des Fliegenpilzes siehe unter Fliegenpilz.

Fette (rohe tierische): Selbstspaltung derselben unter dem Einflusse von Leimsubstanz. P. Pastorovich. 355—364.

— Theorie des Verseifungprozesses derselben. R. Fanto. 919—928.

Fliegenpilz: Untersuchung des durch Petroläther extrahierbaren Pilzfettes, Nachweis, daß dasselbe zum größten Teil aus freier Ölsäure sowie aus freier Palmitinsäure besteht und neben Lecithin kleine Mengen von Buttersäureglyzerid, endlich minimale Quantitäten von Ergosterin und anderen unverseifbaren Bestandteilen enthält. W. Heinisch und J. Zellner. 539—543.

— Quantitative Analyse der Asche derselben. W. Heinisch und J. Zellner. 538 und 539.

Fluoren: Überführung in die Fluorencarbonsäure (2). M. Fortner 446—449.

Fluorencarbonsäure (2): Darstg. durch Verseifung des 2-Cyanfluorens mit konzentrierter Salzsäure, Eig., Silbersalz, Chlorid, Methylester. M. Fortner. 448 und 449.

Fluorenoncarbonsäure: siehe auch unter Diphenylenketoncarbonsäure (2).

— Entstehung derselben bei der Kondensation des Diphensäureanhydrids mit Toluol neben Toluyl(4)-Fluorenon. H. Pick. 980 und 981.

Fluorenoncarbonsäurechlorid: Darst., Kondensation desselben mit Toluol bei Anwesenheit von Aluminiumchlorid, Entstehung des Toluyl(4)-Fluorenons hiebei. H. Pick. 981—983.

— Kondensation desselben mit Anisol, Entstehung des Methyläthers eines Diketons $C_{21}H_{14}O_3$ hiebei. H. Pick. 985 und 986.

Fluorenonmethylsäure (1): Überführung in den Methylester. G. Goldschmiedt und A. Lipschitz. 1175 und 1176.

Fluorenoylbenzoesäure: Darst. durch Oxydation der *o*-Fluorenoylbenzoesäure, Eig., Silbersalz, Acetylderivat, isomere Methylester. G. Goldschmiedt und A. Lipschitz. 1169—1171.

o-**Fluorenoylbenzoesäure**: Darstg. durch Kondensation von Fluoren mit Phtalsäureanhydrid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid, Eig., Zus., Acetylprodukt, Oximanhydrid, Silbersalz, isomere Methylester, Oxydation zur Fluorenonoylbenzoesäure. G. Goldschmiedt und A. Lipschitz. 1166 und f.

Fluoron $C_{14}H_{10}O_3$: Darstg. desselben aus dem bei der Kondensation des methylphloroglucimcarbonsauren Kalis mit Salicylaldehyd entstehenden Gemenge der Fluorone $C_{15}H_{10}O_5$ und $C_{14}H_{10}O_3$. A. Schreier und F. Wenzel. 312 - 314.

Fluoron $C_{14}H_{10}O_3$: Identität mit dem bei der Kondensation des Methylphloroglucins mit Salizylaldehyd entstehenden Produkt. A. Schreier und F. Wenzel. 313 und 314.

Fluoron $C_{14}H_9O_3$ Br: Darstg. desselben durch Kondensation des Monobrommethylphloroglucins mit Salizylaldehyd, Eig., A. Schreier und F. Wenzel. 318.

Fluoronbildung: Reaktionsfähigkeit substituierter Phloroglucine hiebei A. Schreier und F. Wenzel. 311—318.

Fluoronderivat aus 1, 4, 5-Trimethylphlorotriol und Salizylaldehyd: Darstg. Eig., Überführung durch Entmethylierung in das 5, 7-Dimethyl-8-Oxyfluoron. J. Liebschütz und F. Wenzel. 324 und 325.

— aus 1, 4, 5-Trimethylphlorotriol und Salizylaldehyd: Entstehung desselben aus 5, 7-Dimethyl-8-Oxyfluoron durch Einwirkung von Diazomethan. J. Liebschütz und F. Wenzel. 325 und 326.

Formaldehyd: Einwirkung desselben auf das Diacetonalkamin, Entstehung einer einsäurigen Base hiebei unter Wasseraustritt. M. Kohn 827 und f.

— Einwirkung desselben auf das Methyldiacetonalkamin, Entstehung einer einsäurigen Base hiebei uuter Wasseraustritt. M. Kohn. 835 und f.

— Einwirkung desselben auf das Äthyldiacetonalkamin, Entstehung einer einsäurigen Base hiebei unter Wasseraustritt. M. Kohn. 843 und f.

Formamid: Kondensation desselben mit Isobutyraldehyd zum Körper $C_6H_{12}O_2N_2$. A. Reich. 935—939.

— Kondensation desselben mit Acetophenon, Entstehung von Diphenylpyridin und Phenylpyrimidin neben Triphenylbenzol hiebei. M. Reich. 973—978.

Formisobutyraldol: Kondensationsprodukt desselben mit Acetaldehyd, Oxim, Acetylderivat, Reduktion dieses Kondensationsproduktes. E. Weis. 1065—1072.

Formononetin: Überführung desselben in Ononetin. F. v. Hemmelmayr. 566.

— Nachweis, daß dasselbe aus der alkalischen Lösung durch Schwefelsäure unverändert ausgefällt wird. F. v. Hemmelmayr. 568.

— Oxydation desselben mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung, Entstehung von Annissäure hiebei neben anderen bisher nicht untersuchten Substanzen. F. v. Hemmelmeyr. 568—573.

— Oxydation desselben mit Salpetersäure; Entstehung eines Trinitrodioxybenzols hiebei. F. v. Hemmelmayr 573 und 574.

— Einwirkung von Brom auf dasselbe in alkalischer Lösung. F. v. Hemmelmayr. 574—577.

— Einwirkung von Brom auf dasselbe bei Gegenwart von Eisessig bei 125°. F. v. Hemmelmayr. 578.

Fruktose: Nachweis derselben neben Traubenzucker durch die Seliwanoff'sche Reaktion. R. Ofner. 614 und 615.

— Nachweis, daß dieselbe mit reinem Benzylphenylhydrazin nicht unter Osazonbildung reagiert. R. Ofner. 1154.

Fruktose: Überführung derselben durch Einwirkung von phenylhydrazinhältigem Benzylphenylhydrazin in das primär-sekundäre Phenyl-Benzylphenylosazon. R. Ofner. 1154 und f.

— Überführung durch Einwirkung von phenylhydrazinhältigem Methylphenylhydrazin in das Phenyl-Methylphenylglukosazon. R. Ofner. 1161 und 1162.

G.

Galloflavin: Darst. des krystallisierten Präparates, Acetylderivat, Methylierung mit Diazomethan. J. Herzig und R. Tscherne. 603—609.

Gallussäuredimethyläther siehe Dimethyläthergallussäure.

Gallussäureester: Einwirkung von Diazomethan auf dessen Monomethyläther. J. Herzig und T. Pollak. 511.

Glukosamin: Nachweis desselben als Spaltungsprodukt des polymeren stickstoffhaltigen Kohlehydrates aus Blutglobulin. L. Langstein. 458—460.

Glukose: Entstehung des Benzylphenylfruktosazons aus derselben durch Einwirkung von asymmetrischen Benzylphenylhydrazin. R. Ofner. 615 und f.

— Nachweis, daß dieselbe mit reinem Benzylphenylhydrazin nicht unter Osazonbilldung reagiert. R. Ofner. 1154.

— Überführung durch Einwirkung von reinem Methylphenylhydrazin in das Methylphenylglukosazon und von phenylhydrazinhältigem Methylphenylhydrazin in das Phenyl-Methylphenylglukosazon. R. Ofner. 1159 und f.

Glyzeride von Fettsäuren: Anwesenheit derselben in dem durch Chloroform extrahierbaren Teil des Korkes. M. v. Schmidt. 308—310.

Glyzerin: Anwendung der Lösung von Phenylhydrazinchlorhydrat in Glyzerin und von Natriumacetat in Glyzerin für den mikrochemischen Zuckernachweis. E. Senft. 401 und f.

Gold: Nachweis außerordentlich kleiner Mengen desselben nach Überführung in Goldchloridchlorwasserstoff mittels der roten Färbung, die ein mit Zinnchlorür und Pyrogallol gebeizter Seidenfaden beim Eintauchen in die wässerige Lösung der Aurichlorwasserstoffsäure annimmt. J. Donau. 545—554.

— Nachweis desselben mittels Boraxperle. J. Donau. 913—915.

Goldopppelsalz des Chinaldinsäurenitrils: Darstg., Eig. H. Meyer. 1200.

— siehe auch unter Aurichlorat.

H.

Harnstoff: Einwirkung desselben auf *m*-Toluidin unter Bildung des *m*-Ditolylharnstoffes. P. C. Taussig. 382.

— Einwirkung desselben auf *o*-Tolidin unter Bildung des *o*-Tolidinharnstoffes. P. C. Taussig. 386 u. 387.

— Entstehung desselben bei der Einwirkung von Ammoniak auf das Nitromalonamid neben Nitroacetamid. Analyse. F. Ratz. 706—712.

Hemimellithsäuredimethyläthylester: Darstg. aus dem Chlorid des Dimethylesters durch Einwirkung von Äthylalkohol; Eig., Verseifung zum Monoäthylester. H. Meyer. 1207—1209.

Hemimellithsäuredimethylester: Entstehung desselben neben dem Neutralester aus der Säure durch Schwefelsäure und Methylalkohol, Konstitutionsnachweis. H. Meyer. 1206—1209.

— Überführung in das Chlorid mittels Thionylchlorid. H. Meyer. 1207.

Hemimellithsäuremonoäthylester: Darstg. aus dem Dimethyläthylester durch Verseifung, Eig., Zus., Darstg. aus dem Säureanhydrid durch Einwirkung von Äthylalkohol. H. Meyer. 1208 u. 1209.

Hemimellithsäuretrimethylester: Darstg. aus der Säure mit überschüssiger konzentrierter Schwefelsäure und Methylalkohol; Eig., Zus. H. Meyer. 1205.

Heptylalkohol: Darstg. durch Reduktion des Onanthylsäureamids mit Natrium in Amylalkohol. R. Scheuble u. E. Loebl. 1087—1089.

Heptylamin: Entstehung desselben bei der Reduktion des Önanthylsäureamids mit Natrium in Amylalkohol neben Heptylalkohol. R. Scheuble u. E. Loebl. 1088.

Hexaacetylmethylenbisdimethylphloroglucin: Darst. aus dem Methylenbisdimethylphloroglucin, Eig., Zus. F. Wenzel u. A. Schreier. 671 u. 672.

Hexadecylalkohol: Darstg. durch Reduktion des Palmitinsäureamids mit Natrium in Amylalkohol, Zus. R. Scheuble u. E. Loebl. 346—348.

Hexosen: Nachweis derselben durch die Seliwanoff'sche Reaktion. R. Ofner. 611—615.

Holzsubstanz: Neue Darstellungsmethode derselben, Nachweis von Brenzkatechin, Vanillin und Methylfurfurol in derselben. V. Grafe. 1004 u. f.

— Methoxylbestimmung derselben. V. Grafe. 1018—1020.

Hydrobromcinchonin: Entstehung desselben bei der Einwirkung von Bromwasserstoff auf α-*i*-Cinchonin. Zd. H. Skraup u. R. Zwerger. 903 u. 904.

Hydrochlor-α-*i*-Cinchonin: Entstehung desselben bei der Einwirkung von Salzsäure auf das α-*i*-Cinchonin neben Hydrochlorcinchonin, Eig., Sulfat. Zd. H. Skraup u. R. Zwerger. 898—900.

— Spaltung desselben mit alkoholischem Kali. Zd H. Skraup u. R. Zwerger. 900 u. 901.

— Entstehung desselben aus dem Trihydrochlorcinchonin beim Erhitzen mit Salzsäure. Zd. H. Skraup u. R. Zwerger. 902.

Hydrochlorcinchonin: Entstehung geringer Mengen desselben bei der Einwirkung von Salzsäure auf α-*i*-Cinchonin bei gewöhnlichem Druck. Zd. H. Skraup u. R. Zwerger. 898.

— Entstehung desselben bei der Einwirkung von Salzsäure auf das Allocinchonin. Zd. H. Skraup u. R. Zwerger. 903.

Hydroxylamin: Entstehung desselben bei der Spaltung des Nitromalonamids mit konzentrierter Salzsäure neben Ammoniak, Kohlensäure und Ameisensäure. F. Ratz. 691—693.

Hydroxylamin: Entstehung desselben neben Kohlensäure, Ammoniak und Ameisensäure bei der Spaltung des Nitroacetamids durch konzentrierte Salzsäure. F. Ratz. 721—723.

I.

Imidophtalonaminsäure: Entstehung derselben, beziehungsweise des Ammonsalzes bei der Einwirkung von Ammoniak auf die Phtalonmethylestersäure. A. Glogau. 391—393.

— Überführung derselben durch Kaliumhypobromitlösung in Phtalsäure, Rückschluß auf die Konstitution der Imidophtalonaminsäure hieraus. A. Glogau. 393 u. 394.

Isobuttersäure: Entstehung derselben bei der Einwirkung von Kalkmilch auf Isobutyraldehyd bei gewöhnlicher Temperatur. P. Herrmann. 193.

— Entstehung derselben bei der Einwirkung von Kalkmilch auf Isobutyraldehyd bei 150°. P. Herrmann. 195 u. 196.

Isobuttersäureester des Octoglykols: siehe Octoglykolmonoisobutyrat.

Isobutylalkohol: Entstehung desselben bei der Einwirkung von Kalkmilch auf Isobutyraldehyd bei 150°, Identifizierung durch Darstellung des Acetylderivates. P. Herrmann. 194 u. 195.

Isobutylcyanid: siehe Nitril der Isopropylessigsäure.

Isobutyraldehyd: Einwirkung von Kalkwasser auf denselben, Entstehung von Isobutyraldol und Octoglykolmonoisobutyrat(?) hiebei. P. Herrmann. 188—190.

— Einwirkung von Kalkmilch auf denselben bei gewöhnlicher Temperatur, Entstehung von Isobutyraldol, Octoglykol, Octoglykolmonoisobutyrat und Isobuttersäure hiebei. P. Herrmann. 190—193.

— Einwirkung von Kalkmilch auf denselben bei 150°, Entstehung von Octoglykol, Isobuttersäure und Isobutylalkohol hiebei. P. Herrmann. 194—196.

— Einwirkung von Pottasche auf denselben; Nachweis, das hiebei zuerst das Aldol, dann das Octoglykolmonoisobutyrat entsteht und daß mit der Zunahme der Temperatur, beziehungsweise der Einwirkungsdauer die Menge des Esters zunimmt. Die beste Ausbeute an Ester wurde durch Einwirkung von fester Pottasche auf Isobutyraldehyd während sechzig Stunden bei 65° erzielt, dagegen dürfte die beste Ausbeute an Aldol durch zehn- bis zwölftägige Einwirkung gesättigter Pottaschelösung auf ein gleiches Volumen Aldehyd bei Zimmertemperatur zu erzielen sein. F. M. A. Kirchbaum. 249—263.

— Einwirkung desselben auf das Diacetonalkamin, Entstehung einer einsäurigen Base hiebei unter Wasseraustritt. M. Kohn. 852 u. f.

— Einwirkung desselben auf das Methyldiacetonalkamin, Entstehung einer einsäurigen Base hiebei unter Wasseraustritt. M. Kohn. 856 u. f.

— Kondensation desselben mit Formamid zum Körper $C_6H_{12}O_2N_2$. A. Reich. 935—939.

Isobutyraldehyd: Kondensation desselben mit Acetamid zum Körper $C_8H_{16}O_2N_2$. M. Reich. 966 u. f.

Isobutyraldol: Entstehung desselben bei der Einwirkung von Kalkwasser auf Isobutyraldehyd. P. Herrmann. 189.

— Entstehung desselben bei der Einwirkung von Kalkmilch auf Isobutyraldehyd bei gewöhnlicher Temperatur. P. Herrmann. 191.

— Entstehung desselben bei der Einwirkung von Pottasche auf Isobutyraldehyd neben dem Octoglykolmonoisobutyrat. F. M. A. Kirchbaum. 249—263.

Isobutyrformaldol: Kondensation desselben mit Malonsäure mittels alkoholischen Ammoniaks zum Lacton der 4-Dimethylmethylol-Croton-1-säure und zur Lactonsäure der (1-Oxy-2, 2-Dimethyl-2-Methylol-) Äthylmalonsäure, Dibromid des Lactons, Überführung der Lactonsäure durch CO_2-Abspaltung beim Erhitzen in das Lacton, Oxydation der Lactonsäure zur Dimethylmalonsäure. A. Silberstein. 12—20.

— Einwirkung von Magnesiumäthyljodid auf dasselbe, Entstehung des Oxypivalinsäureesters des Propan-2, 2-dimethyl-1, 3-diols hiebei. Ad. Franke u. M. Kohn. 866—870.

Isomere Spaltungsprodukte $C_3H_4O_4N_2$ des Isonitrosomalonamids: Darstg. aus dem Isonitrosomalonamid durch Einwirkung von Kalilauge, Zus., Trennung, Silbersalze, Löslichkeit in Alkohol, Verseifungsgeschwindigkeit bei Anwendung von Kalilauge und von verdünnter Schwefelsäure, Basizität, Reaktion mit Ferrosalzen, Vergleich der Methylderivate, Ansichten über die Ursache der Isomerie der beiden Spaltungsprodukte. F. Ratz. 81—105.

Isonitrosomalonamid (?): Darstg. desselben durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Nitromalonester, Eig., Identität mit dem Spaltungsprodukt $C_3H_5O_3N_3$, das aus Nitromalonamid durch Kochen mit Wasser entsteht. F. Ratz. 74—81.

— Spaltung durch Alkalien, Entstehung zweier isomeren Spaltungsprodukte $C_3H_4O_4N_2$ hiebei, Trennung der beiden Isomeren, Silbersalze, Löslichkeit in Alkohol, Verseifungsgeschwindigkeit bei Anwendung von Kalilauge und von verdünnter Schwefelsäure, Basizität der Verbindungen, Reaktion mit Ferrosalzen, Vergleich der Methylderivate, Ansichten über die Ursache der Isomerie der beiden Spaltungsprodukte. F. Ratz. 81—105.

— methyliertes: siehe Methylderivat des Isonitrosomalonamids.

Isonitrosomalonsäure, methylierte: siehe Methylester der Isonitrosomalonsäure.

— Methylester derselben: siehe Methylester der Isonitrosomalonsäure.

Isophellogensäure: Darstg. derselben aus der Phellonsäure durch Einwirkung eines Gemisches von Salpetersäure und Eisessig; Eig., Zus., Dinatriumsalz der Isophellogensäure. M. v. Schmidt. 290—292.

Isophellonsäure: Darstellung aus ihrem Äthylester durch Verseifung, Eig., Zus. M. v. Schmidt. 293 u. 294.

Isophellonsäureäthylester: Entstehung desselben aus der Jodphellansäure durch Kochen mit Zink und alkoholischer Salzsäure, Eig., Verseifung des Esters zur Isophellonsäure. M. v. Schmidt. 293 u. 294.

— Darstg. aus der Isophellonsäure durch Einwirkung von alkoholischer Salzsäure, Eig., Zus. M. v. Schmidt. 294 u. 295.

Isophtalsäureester: Darstg. aus der Säure mit überschüssiger konzentrierter Schwefelsäure und Methylalkohol. H. Meyer. 1204.

Isopropylacetaldehyd: Darstg. aus synthetischer Isovaleriansäure, Oxim, Überführung des Oxims in das Nitril. M. Cihlar. 151—155, 158.

— Untersuchung der Kondensation des synthetischen Aldehyds, Nachweis, daß sowohl bei Anwendung des alkoholischen Kalis wie auch der trockenen Pottasche als Kondensationsmittel ausschließlich das α-Isopropyl-β-isobutylacroleïn und kein Ester entsteht. M. Cihlar. 149—158.

— synthetischer, dargestellt durch Oxydation des bei der Einwirkung von Magnesiumisobutyljodid auf Trioxymethylen entstehenden Amylalkohols, Aldol desselben. J. Reiner. 1035 u. f.

Isopropylessigsäure: siehe Isovaleriansäure.

α-Isopropyl-β-isobutylacroleïn: Ausschließliche Entstehung desselben bei der Kondensation des synthetischen Propylacetaldehyds. M. Cihlar. 152 u. f.

Isovaleriansäure (Isopropylessigsäure): Darstg. derselben aus Isobutylcyamid und aus Isopropylmalonsäure. M. Cihlar. 150, 151, 154.

J.

***m*-Jodacetanilid**: Entstehung desselben aus *m*-Jodphenylharnstoff durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid. Analyse. R. Doht. 958.

***o*-Jodacetanilid**: Entstehung desselben aus *o*-Jodphenylharnstoff durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid. Analyse. R Doht. 957.

***p*-Jodacetanilid**: Entstehung desselben aus *p*-Jodphenylharnstoff durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid, Kristallform. Analyse. R. Doht. 947—955.

Jodäthylat der Base aus Formaldehyd und Methyldiacetonalkamin: Darstg., Eig., Identität dieses Jodäthylates mit dem Jodmethylat der Base aus Formaldehyd und Äthyldiacetonalkamin. M. Kohn. 839—841, 846 u. 847.

***m*-Jodanilin**: Überführung durch Einwirkung von Kaliumcyanat in den *m*-Jodphenylharnstoff. R. Doht. 957 u. 958.

— Entstehung desselben neben Ammoniak und Diphenylharnstoff bei der Einwirkung von Anilin auf *m*-Jodphenylharnstoff. R. Doht. 964.

***o*-Jodanilin**: Überführung durch Einwirkung von Kaliumcyanat in den *o*-Jodphenylharnstoff. R. Doht. 955 u. 956.

— Entstehung desselben neben Ammoniak und Diphenylharnstoff bei der Einwirkung von Anilin auf *o*-Jodphenylharnstoff. R. Doht. 964.

***p*-Jodanilin**: Überführung desselben durch Einwirkung von Kaliumcyanat in den *p*-Jodphenylharnstoff. R. Doht. 946.

p-**Jodanilin**: Entstehung desselben neben Ammoniak und Diphenylharnstoff bei der Einwirkung von Anilin auf *p*-Jodphenylharnstoff. Analyse. R. Doht. 962 u. 963.

Jodhydrat der Diäthylanthranilsäure: Entstehung desselben bei der Einwirkung von Jodäthyl auf Anthranilsäure, Einwirkung von Kalilauge. H. Meyer. 487 u. 488, 490.

Jodmethyl: Einwirkung desselben auf eine kaliumkarbonathältige Kaliumarsenitlösung bei Anwesenheit von freier Kohlensäure. Entstehung der Verbindung $KJ+As_4O_6$ hiebei. W. Kropatschek. 585—588.

Jodmethyladditionsprodukt des Dimethyldiacetonalkamins: Identität desselben mit dem bei der Einwirkung von Jodmethyl auf das Methyldiacetonalkamin, sowie auf das Diacetonalkamin entstehenden Jodmethylat. M. Kohn. 141—148.

— des Dimethyldiacetonalkamins: Darstg., Eig., Zus., Charakterisierung durch Darstellung des Aurichlorates und der Pikrinsäureverbindung der zugehörigen Ammoniumbase. M. Kohn. 146—148.

Jodmethylat aus dem β-Oxyisohexylamin: Darstg. aus dem β-Oxyisohexylamin, Eig. M. Kohn. 848.

— der Base aus Formaldehyd und Äthyldiacetonalkamin: siehe Jodäthylat der Base aus Formaldehyd und Methyldiacetonalkamin.

— der Base aus Formaldehyd und Methyldiacetonalkamin: Darstg., Eig., Identität dieses Jodmethylates mit dem bei der Methylierung der Base aus Formaldehyd und Diacetonalkamin entstehenden Jodmethylat. M. Kohn. 838 u. 839, 833—835.

— des β-*i*-Cinchonicins: Darstg., Eig., Zus., Überführung durch Ammoniak in das Methyl-β-*i*-Pseudocinchonicin. K. Kaas. 1150 u. f.

— des β-*i*-Cinchonins: Überführung desselben durch Einwirkung von Kalilauge in eine Base, deren Chlorhydrat identisch ist mit dem Chlorhydrat des Methyl-β-*i*-Pseudocinchonicins. K. Kaas. 1151 u. 1152.

Jodphellansäure: Darstg. derselben durch Einwirkungen von Jodwasserstoff auf Phellonsäure, Eig., Zus., Überführung durch Kochen mit Zink und alkoholischer Salzsäure in den Äthylester der Isophellonsäure. M. v. Schmidt. 292—294.

— Überführung durch Kochen mit Kali in phellonsaures Kali. M. v. Schmidt. 293.

m-**Jodphenylharnstoff**: Darstg. aus *m*-Jodanilin durch Kaliumcyanat, Eig., Zus., Überführung durch Essigsäureanhydrid in *m*-Jodacetanilid, durch Acetylchlorid in Pyridinlösung in den Acetyl-*m*-Jodphenylharnstoff, durch Anilin in Ammoniak, *m*-Jodanilin in Diphonylharnstoff. R. Doht. 957 u. f.

o-**Jodphenylharnstoff**: Darstg. aus *o*-Jodanilin durch Kaliumcyanat, Eig., Zus., Überführung durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid in *o*-Jodacetanilid, durch Acetylchlorid in Pyridinlösung in den Acetyl-*o*-Jodphenylharnstoff durch Anilin in *o*-Jodanilin, Ammoniak und Diphenylharnstoff. R. Doht. 955 u. f.

p-Jodphenylharnstoff: Darstg. durch Jodierung von Phenylharnstoff sowie aus *p*-Jodanilin und Kaliumcyanat, Eig., Zus., Überführung durch Essigsäureanhydrid in *p*-Jodacetanilid, durch Acetylchlorid in Pyridinlösung in den Acetyl-*p*-Jodphenylharnstoff, durch Anilin in *p*-Jodanilin, Ammoniak und Diphenylharnstoff. R. Doht. 944 u. f.

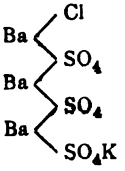
Jodwasserstoff: siehe Phellonsäure, Einwirkung von Jodwasserstoff etc.

Jodwasserstoffsäure, phosphorfreie: Darstg. derselben durch Kochen von Ameisensäure mit Jod. W. Kropatschek. 591.

K.

Kaliumcadmiumchromat ($4CdO.K_2O.4CrO_3.3H_2O$): Entstehung desselben bei der Einwirkung von Cadmiumchlorid oder von Cadmiumsulfat auf Kaliumchromat, Eig., Zersetzung des Doppelsalzes durch kochendes Wasser unter Bildung eines basischen Cadmiumchromats, Zersetzung durch Glühen. M. Gröger. 528—531.

Kaliumchlorid: Darstg. der Verbindung



aus demselben. R. Silberberger. 233—235.

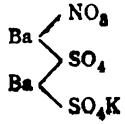
Kaliumchromat: Einwirkung desselben auf Zinkchlorid in wässeriger Lösung, Entstehung des Kaliumzinkchromats ($4ZnO.K_2O.4CrO_3.3H_2O$) hiebei. M. Gröger. 520 u. f.

Kaliumchromat: Einwirkung desselben auf Cadmiumchlorid in wässeriger Lösung, Entstehung des Kaliumcadmiumchromats ($4CdO.K_2O.4CrO_3.3H_2O$) hiebei. M. Gröger. 528 u. 529.

— Einwirkung desselben auf Cadmiumsulfat in wässeriger Lösung, Entstehung des Kaliumcadmiumchromates ($4CdO.K_2O.4CrO_3.3H_2O$) hiebei. M. Gröger. 529 u. 530.

Kaliumjodid: Doppelverbindung desselben mit Arsenigsäureanhydrid ($KJ+As_4O_6$), Darstg., Eig., Nachweis, daß die Entstehung dieser Doppelverbindung eine Fehlerquelle der Gregor'schen Modifikation der Zeisel'schen Methoxylbestimmungsmethode bilden kann. W. Kropatschek. 585 u. f.

Kaliumnitrat: Darstg. der Verbindung



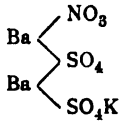
aus demselben. R. Silberberger. 231—233.

Kaliumsalz der Methylphloroglucincarbonsäure: siehe Methylphloroglucincarbonsaures Kali.

— des Monobromnitroacetamids: Darstg., Eig., Zus. F. Ratz. 726—728.

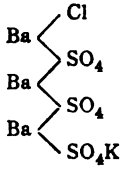
Kaliumsalze der Mononitro-β-Resorcylsäure, Darstg., Eig., Zus. F. v. Hemmelmayr. 30.

Kaliumsulfat: Darstellung der Verbindung



aus demselben. R. Silberberger. 231—233.

— Darstg. der Verbindung



aus demselben. R. Silberberger. 233—235.

Kaliumtitanfluorid: Überführung desselben durch Chlorbaryum in das Baryumtitanfluorid. F. Emich. 908.

Kaliumzinkchromat ($4ZnO.K_2O.4CrO_3.3H_2O$): Darstg. aus Zinkchlorid und Kaliumchromat in wässeriger Lösung, Eig., Überführung durch Einwirkung von kochendem Wasser in basisches Zinkchromat ($4ZnO.CrO_3.3H_2O$) und durch Glühen in Sauerstoff, Zinkchromit und neutrales Kaliumchromat. M. Gröger. 520 u. f.

Kaliumzinnfluorid: Darstg. aus Zinntetrachlorid und Fluorkalium, Eig., Zusammensetzung ($K_2SnFl_6+H_2O$). F. Emich. 911 u. 912.

Kalkmilch: Einwirkung derselben auf Isobutyraldehyd bei gewöhnlicher Temperatur, Entstehung von Isobutyraldol, Octoglykol, Octoglykolmonoisobutyrat und Isobuttersäure hiebei. P. Herrmann. 190—193.

— Einwirkung derselben auf Isobutyraldehyd bei 150°, Entstehung von Octoglykol, Isobutylalkohol und Isobuttersäure hiebei. P. Herrmann. 194—196.

Kalkwasser: Einwirkung auf Isobutyraldehyd, Entstehung von Isobutyraldol u. Octoglykolmonoisobutyral (?) hiebei. P. Herrmann. 188—190.

Kautschukkolloidmolekül: Aufspaltung desselben durch Behandlung mit Salpetersäure. R. Ditmar. 464 u. f.

Ketone: Kondensation derselben mit Opiansäure. A. Luksch. 1052 u. f.

o-**Ketonsäuren,** aromatische: Nachweis, daß dieselben in Lösungen eine bestimmte Konstitution besitzen und nicht tautomere Gemische bilden, auf Grund ihres Verhaltens gegenüber Diazomethan. H. Meyer. 1193 bis 1195.

Kieselsäure: Verhalten derselben gegenüber Teerfarbstoffen. W. Suida. 1107 u. f.

Körper $C_8H_{14}O$: Entstehung aus dem Butan-1, 3-diol durch Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure, Eig., Zus., Bromaddition, Einwirkung von Zinkäthyl, Darstellung des Oxims. F. Bauer. 7—10.

— $C_{12}H_{20}O$: Entstehung aus dem Butan-1, 3-diol durch Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure, Eig., Zus. F. Bauer. 10 u. 11.

— $(C_6H_{11}O_6N_6)n$: Darstg., Eig., Zus. F. Ratz. 120.

— $C_{14}H_{28}O$: Darstg. aus dem Butyronpinakon neben dem Kohlenwasserstoff $C_{14}H_{26}$, Eig., Zus., Nachweis, daß der Körper wahrscheinlich ein Oxyd ist. K. Zumpfe. 128—133.

— $C_{22}H_{19}N$: Darstg. desselben durch Einwirkung von Acetophenon auf Anilin, Eig., Zus., Konstitution. F. Henrich u. A. Wirth. 423—425.

— $C_{56}H_{42}O$: Darstg. durch Verseifung des Äthoxyldibenzylanthracens, Eig. Zus. E. Lippmann u. R. Fritsch. 803 u. 804.

Kohlehydrat, polymeres stickstoffhaltiges: Darstg. aus Blutglobulin durch Einwirkung von Kalilauge oder von Barythydrat, Eig., Abspaltung von Glukosamin durch die Einwirkung von Salzsäure auf das Kohlehydrat. L. Langstein. 454—461.

Kohlensäure: Einwirkung derselben auf Eisen bei 1100 bis 1200°, Entstehung von Eisenoxyduloxyd hiebei in einer Form, die in Bezug auf Aussehen, Härte, Dichte und magnetisches Verhalten mit dem natürlichen Magneteisenstein identisch zu sein scheint. J. Donau. 181—187.

— Entstehung derselben bei der Spaltung des Nitromalonamids mit konzentrierter Salzsäure neben Ammoniak, Ameisensäure u. Hydroxylamin. F. Ratz. 691—693.

— Entstehung derselben neben Ammoniak, Ameisensäure und Hydroxylamin bei der Spaltung des Nitroacetamids durch konzentrierte Salzsäure. F. Ratz. 721—723.

Kohlenwasserstoff $C_{14}H_{26}$: Entstehung aus dem Butyronpinakon bei Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure neben dem Oxyd $C_{14}H_{28}O$, Eig., Zus., Dibromid, Oxydation mit Chromosäuregemisch. K. Zumpfe. 125—128.

Kondensationsprodukt aus Isobutyraldehyd und Formamid: Darstg., Eig., Zus., Spaltung durch verdünnte Schwefelsäure. A. Reich. 935—939.

— aus Propionaldehyd und Acetamid: Darstg., Eig., Zus., Verseifung durch verdünnte Schwefelsäure. A. Reich. 939—942.

— aus Isobutyraldehyd und Acetamid: Darstg., Eig., Zus., Verseifung mit verdünnter Schwefelsäure sowie mit verdünnter Kalilauge. M. Reich. 966—970.

— aus Capronaldehyd und Acetamid: Darst., Eig., Zus., Verseifung durch verdünnte Schwefelsäure. M. Reich. 970—972.

— gewonnen aus Fluorenonkarbonsäurechlorid und Anisol: Darst., Eig., Zus. H. Pick. 985 u. 986.

Kondensationsprodukt aus Formisobutyraldol und Acetaldehyd: Oxim, Acetylderivat, Reduktionsprodukt dieses Kondensationsproduktes. E. Weis. 1065—1072.

— aus Aminoaceton und Benzaldehyd: Darst., Eig., Zus., Chlorhydrat, Chloroplatinat, Reduktion, Konstitutionsnachweis. Th. Alexander. 1074—1080.

Korkmehl: Darst. von Phellogensäure aus demselben durch Kalischmelze. M. v. Schmidt. 287 u. 288.

Korksäure: Entstehung derselben aus Phellonsäure beim anhaltenden Kochen mit konzentrierter Salpetersäure. M. v. Schmidt. 289.

Korksäureamid: Reduktion zum Oktomethylenglykol (Oktan 1, 8-diol) durch Natrium in Amylalkohol. R. Scheuble u. E. Loebl. 345 u. 346.

Korksubstanz: Darst. der Phellonsäure aus derselben. M. v. Schmidt. 277 bis 281.

— Nachweis, daß die mit Lösungsmitteln extrahierte Korksubstanz entweder vollkommen oder nahezu frei von Glyzeriden ist. M. v. Schmidt. 304—308.

— Nachweis, daß der durch Chloroform extrahierbare Teil des Korkes neben Cerin und anderen nicht untersuchten Körpern auch Glyzeride von Fettsäuren in nicht zu vernachlässigender Menge enthält. M. v. Schmidt. 308—310.

Kottonöl: Selbstspaltung desselben unter dem Einflusse der Leimsubstanz der den Rohtalg einhüllenden Membranen. P. Pastorovich. 356 u. 357.

Kristallform der beiden isomeren *o*-Benzoylbenzoesäuremethylester. F. Bier. 479 u. 480.

— der beiden isomeren Methylester der Naphtoylbenzoesäure. Pelikan. 1172 u. f.

— der beiden isomeren Pyrogalloldiacetylmonomethyläther. V. v. Lang. 812—815.

— des *p*-Jodacetanilits. C. Hlawatsch. 949—953.

Kristallgestalt des Syn-Dypnonoxims: R. Schröder. 434 u. 435.

Kupfersalz der Aminoxybernsteinsäure: Darst., Eig., Zus. Zd. H. Skraup. 644.

— der Caseansäure: Trennung vom Kupfersalz der Caseïnsäure, Abscheidung der Säure aus dem Kupfersalz, Darst. u. Eig. des reinen Kupfersalzes, Zus. Zd. H. Skraup. 637—639, 646—649.

— der Caseïnsäure: Trennung desselben vom Kupfersalz der Caseansäure. Zd. H. Skraup. 637—639.

— der Caseïnsäure: Darstg. der *d*-Caseïnsäure aus demselben, Darst. und Eig., Zus. des Kupfersalzes der reinen *d*-Caseïnsäure. Zd. H. Skraup. 649—652.

— der *r*-Caseïnsäure: Darst. u. Eig., Zus. Zd. H. Skraup. 655.

— der Dioxydiaminokorksäure: Darst., Eig., Zus. Zd. H. Skraup. 653 u. 654.

Kupferverbindung des Spaltungsproduktes $C_3H_5O_3N_3$: Darst., Eig., Zus. F. Ratz. 66—68.

L.

Lacton der 4-Dimethylmethylol-Croton-1-säure: Darstg. aus dem Isobutyrformaldol durch Kondensation mit Malonsäure, Eig., Zus., Baryumsalz der zugehörigen Oxysäure, Dibromid des Lactons, Entstehung des Lactons aus der Lactonsäure der (1-Oxy-2, 2-Dimethyl-2-Methylol-) Äthylmalonsäure beim Erhitzen unter CO_2-Abspaltung. A. Silberstein. 13 u. f.

Lactonsäure der (1-Oxy-2, 2-Dimethyl-2-Methylol)-Äthylmalonsäure: Entstehung derselben neben dem Lacton der 4-Dimethylmethylol-Croton-1-säure bei der Kondensation des Isobutyrformaldols mit Malonsäure, Zus., Calciumsalz, Überführung durch CO_2-Abspaltung in das Lacton der 4-Dimethylmethylol-Croton-1-säure beim Erhitzen, Oxydation der Lactonsäure zur Dimethylmalonsäure. A. Silberstein. 13 u. f.

Lactucol: Entstehung desselben neben Essigsäure bei der Verseifung des Lactucons mit alkoholischem Kali, Eig., Zus., Überführung durch Acetylierung in Lactucon. C. Pomeranz und F. Sperling. 789—791.

Lactucon: Darstg. desselben aus Lactucarium germanicum, Eig., Zusammensetzung, optisches Verhalten, Verseifung durch alkoholisches Kali zu Essigsäure und Lactucol, Bromadditionsprodukt. C. Pomeranz und F. Sperling. 786—792.

— Wiederaufbau desselben aus seinen Spaltungsprodukten, Essigsäure und Lactucol. C. Pomeranz und F. Sperling. 790 und 791.

Laurinsäureamid: Reduktion desselben zum Dodecylalkohol durch Natrium in Äthylalkohol und in Amylalkohol. R. Scheuble und E. Loebl. 348 bis 353.

Lecithin: Anwesenheit desselben im Fette des Fliegenpilzes. W. Heinisch und J. Zellner. 541.

Leimsubstanz der den Rohtalg einhüllenden Membranen, fettspaltende Wirkung derselben. P. Pastorovich. 355—364.

Leukoverbindung des 5, 7-Dimethyl-8-Oxyfluorons: Darstg. durch Reduktion des Fluorons, Eig., Zus., Diacetylderivat. J. Liebschütz und F. Wenzel. 326—328.

Lösungsgleichgewichte, binäre: Einfluß von Substitution in den Komponenten derselben. R. Kremann. 1271—1310.

Lösungsmittel: Über die Anwendung derselben für die Reduktion der Säureamide. R. Scheuble und E. Loebl. 1082—1085.

M.

Magnesiumäthyljodid: Einwirkung desselben auf das Isobutyrformaldol, Entstehung des Oxypivalinsäureesters des Dimethylpropandiols hiebei. Ad. Franke und M. Kohn. 866—870.

Magneteisenstein: Entstehung desselben beim Erhitzen von Eisen im Kohlensäurestrom auf 1100 bis 1200°. J. Donau. 181—187.

Malonamid: Darstg. des Nitromalonamids aus demselben. F. Ratz. 58 und 59.

— Entstehung desselben bei der Darstg. des Isonitrosomalonamids. F. Ratz. 77.

Malonsäure: Einwirkung der salpetrigen Säure auf das Amid derselben. F. Ratz. 58 u. f.

— Kondensation derselben mit dem Isobutyrformaldol mittels alkoholischen Ammoniaks zum Lacton der 4-Dimethylmethylol-Croton-1-säure und zur Lactonsäure der (1-Oxy-2, 2-Dimethyl-2-Methylol-)Äthylmalonsäure. A. Silberstein. 12 u. f.

Mekoninmethyläthylketon: Darstg. aus Opiansäure durch Kondensation mit Methyläthylketon, Eig., Zus., Oxim. A. Luksch. 1052—1054, 1056.

Mekoninmethyläthylketoxim: Darstg., Eig., Zus. A. Luksch. 1056.

Mekoninmethylisopropylketon: Darstg. aus Opiansäure durch Kondensation mit Methylisopropylketon, Eig., Zus., Oxime. A. Luksch. 1055 und 1056, 1057—1060.

— Einwirkung von Ammoniak auf dasselbe, Entstehung eines Oxysäureamids hiebei. A. Luksch. 1060 u. f.

Mekoninmethylisopropylketoxime: Darstg. der beiden Isomeren, Eig., Zus., Konstitution. A. Luksch. 1057—1060.

Mekoninmethylpropylketon: Darstg. aus Opiansäure durch Kondensation mit Methylpropylketon, Eig., Zus., Oxim. A. Luksch. 1054, 1055, 1056 u. 1057.

Mekoninmethylpropylketoxim: Darstg., Eig., Zus. A. Luksch. 1056 u. 1057.

Mellithsäurehexamethylester: Darstg. aus der Säure mit überschüssiger konzentrierter Schwefelsäure und Methylalkohol, Eig., Zus. H. Meyer. 1210 u. f.

Mellithsäurepentamethylester: Darstg. aus der Säure mit überschüssiger konzentrierter Schwefelsäure und Methylalkohol, Eig., Zus. H. Meyer. 1213 und 1214.

Mesityloxyd: Nachweis, daß den durch Einwirkung von Methylamin und von Dimethylamin auf dasselbe entstehenden Ketonbasen die Konstitution des Methyl- und Dimethyldiacetonamins zuzuschreiben ist. M. Kohn. 135—148.

— Entstehung desselben (?) bei der Einwirkung von Wasser auf Trimethylenbromid. M. Rix. 272.

— Einwirkung desselben auf Äthylamin unter Bildung des Äthyldiacetonamins. M. Kohn. 841.

Metanitrobenzaldehyd, siehe *m*-Nitrobenzaldehyd.

Methazonsäure: Entstehung derselben bei der Einwirkung von Kalilauge auf das Nitroacetamid. F. Ratz. 719—721.

β-*p*-Methoxylbenzyliden-ν-Äthylrhodaninsäure: Darstg. durch Kondensation von Anisaldehyd mit ν-Äthylrhodaninsäure, Eig., Zus. R. Andreasch und A. Zipser. 175.

β-*p*-Methoxylbenzyliden-ν-Methylrhodaninsäure: Darstg. durch Kondensation von Anisaldehyd mit ν-Methylrhodaninsäure, Eig., Zus. R. Andreasch und A. Zipser. 170.

Methoxylbestimmung: Nachweis, daß hiebei eine von Phosphorwasserstoff vollkommen freie Jodwasserstoffsäure angewendet werden soll; steht nur eine phosphorhältige Jodwasserstoffsäure zur Verfügung, so ist die Zeisel'sche Waschflüssigkeit durch eine verdünnte kaliumkarbonat-

hältige Lösung von Kaliumarsenit zu ersetzen. W. Kropatschek. 583 u. f.

Methoxylbestimmungsapparat: Modifikation desselben. H. Meyer. 1213 und 1214.

Methyläthylessigsäureamid: Reduktion desselben mit Natrium in Äthylalkohol zum Sekundärbutylcarbinol. R. Scheuble und E. Loebl. 1097—1099.

Methyläthylketon: Entstehung desselben bei der Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf das β-Butylenglykol, Identifizierung durch Oxydation mit Chromsäure zu Essigsäure. F. Bauer. 4—7.

— Entstehung desselben bei der Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf Butan-1, 3-diol, Analyse, Identifizierung durch Darstg. des Oxims. V. Kadiera. 336 und 337.

— Kondensation desselben mit Opiansäure zum Mekoninmethyläthylketon. A. Luksch. 1052—1054.

Methyläthylketoxim: Dargestellt zur Identifizierung des Methyläthylketons, Analyse. V. Kadiera. 337.

Methylamin: Nachweis, daß das Einwirkungsprodukt desselben auf das Mesityloxyd als Methyldiacetonamin aufzufassen ist. M. Kohn. 135 u. f.

Methylbrenzschleimsäure: Dargestellt aus Methylfurfurol zur Identifizierung desselben durch Oxydation mit Silberoxyd. V. Grafe. 1014.

Methyldiacetonamin: Nachweis, daß die bei der Einwirkung des Methylamins auf das Mesityloxyd entstehende Ketonbase als Methyldiacetonamin aufzufassen ist; Reduktion zum Methyldiacetonalkamin. M. Kohn. 135 u. f.

Methyldiacetonalkamin: Darstg. durch Reduktion der bei der Einwirkung von Methylamin aut das Mesityloxyd entstehenden Ketonbase, des Methyldiacetonamins, Eig., Zus., Chloroplatinat, Einwirkung von Jodmethyl. M. Kohn. 137—139, 145 und 146.

Methylderivat des Isonitrosomalonamids, Darstg. Identität mit dem Methylderivat $C_4H_7O_8N_3$. F. Ratz. 80.

— des Isonitrosomalonamids: Abspaltung einer Amidogruppe durch Verseifung mit Alkali, Eig. des so erhaltenen Spaltungsproduktes, des Monamids des Methylesters der Isonitrosomalonsäure, Abspaltung der zweiten Amidogruppe. F. Ratz. 105—108.

— des Isonitrosomalonamids: Vollständige Verseifung desselben mit Kali, Eig. des Verseifungsproduktes, des Methylesters der Isonitrosomalonsäure, synthetische Darstg. des Methylesters der Isonitrosomalonsäure aus Nitrosomalonester. F. Ratz. 110—113.

— des Nitroacetamids: Darstg., Eig., Zus., Verseifung durch Kali sowie durch Schwefelsäure. F. Ratz. 730. u. f.

— $C_4H_7O_8N_3$: Darstg. aus $C_3H_5O_3N_3$; Eig., Zus., Spaltung mit Alkalien und mit Säuren. F. Ratz. 72—74.

— der beiden isomeren Körper $C_8H_4O_4N_2$: Darst., Eig., Zus., Spaltung des β-Methylderivates durch Alkali. F. Ratz. 100—103.

Methyldiacetonalkamin: Einwirkung desselben auf Formaldehyd, Entstehung einer einsäurigen Base hiebei unter Wasseraustritt. M. Kohn. 835 u. f.

Methyldiacetonalkamin: Einwirkung von Isobutyraldehyd auf dasselbe, Entstehung einer einsäurigen Base hiebei unter Wasseraustritt. M. Kohn. 856 u. f.

— Einwirkung desselben auf Benzaldehyd, Entstehung einer einsäurigen Base hiebei unter Wasseraustritt. M. Kohn. 863 und 864.

Methylenbisdimethylphloroglucin: Darst. der Schwefelsäureverbindung des Tetramethyltrioxyfluorons durch Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf dasselbe. F. Wenzel und A. Schreier. 670 und 671.

— Überführung in das Hexacetylmethylenbisdimethylphloroglucin. F. Wenzel und A. Schreier. 671 und 672.

β-Methylen-3, 4-Dioxybenzyliden-ν-Äthylrhodaninsäure: Darstg. durch Kondensation von Piperonal mit ν-Äthylrhodaninsäure, Eig., Zus. R. Andreasch und A. Zipser. 177.

β-Methylen-3, 4-Dioxybenzyliden-ν-Methylrhodaninsäure: Darstg. durch Kondensation von Piperonal mit ν-Methylrhodaninsäure, Eig., Zus. R. Andreasch und A. Zipser. 172.

Methylester der Benzylbenzoesäure: Darstg., Eig., Zus., Oxydation zum Dilakton $C_{28}H_{18}O_4$. H. Meyer. 1185.

— der 2-Carboxy-5, 6-Dimethoxyphenoxyessigsäure: Darstg., Eig., Zus. J. Herzig und J. Pollak. 892.

— der Dinitrodihydrocuminsäure: Entstehung desselben bei der Einwirkung von Natriummethylat, auf die Säure, Eig., Zus. R. Ditmar. 469 und 470.

— der Diphenylenketoncarbonsäure (2): Darstg. aus dem Chlorid, Eig., Zus. M. Fortner. 451 und 452.

— der Fluorencarbonsäure (2): Darstg. aus dem Chlorid, Eig., Zus. M. Fortner. 449.

— der Fluorenonmethylsäure (1): Darstg., Eig., Zus. G. Goldschmiedt und A. Lipschitz. 1175 und 1176.

— der Fluorenonoylbenzoesäure: Darstg., Eig., Zus. der beiden isomeren Methylester. G. Goldschmiedt und A. Lipschitz. 1170 und 1171.

— der *o*-Fluorenoylbenzoesäure; Darstg. der beiden isomeren Methylester, Eig., Zus. G. Goldschmiedt und A. Lipschitz. 1168 und 1169.

— der Isonitrosomalonsäure: Darstg. durch Verseifung des methylierten Isonitrosomalonamids mit Kali, Eig., Zus. Silbersalz, synthetische Darstg. aus Nitrosomalonester. F. Ratz. 110—113.

— der Mononitro-β-Resorcylsäure, siehe Mononitro-β-Resorcylsäuremethylester.

— (isomere) der Mukobromsäure, siehe Mukobromsäure.

— der Napthoylbenzoesäure: Darstg., Eig., Zus., Kristallform der beiden isomeren Methylester. G. Goldschmiedt und A. Lipschitz. 1171—1175.

— der *p*-Oxybenzoylbenzoesäure: Darstg., Eig., Zus. der isomeren Methylester. H. Meyer. 1188 und 1189.

— der Phenylphtalazonkarbonsäure, siehe Phenylphtalazonkarbonsäure.

— der Tetrachlorbenzoylbenzoesäure: Darstg. und Eig. der isomeren Ester. Zus. H. Meyer. 1190 u. f.

Methylester der *p*-Toluyl-*o*-benzoesäure: Darstg. und Eig. der isomeren Methylester, Zus. des einen Esters, H. Meyer. 1187 und 1188.

— isomere, der *o*-Benzoylbenzoesäure, siehe *o*-Benzoylbenzoesäure.

— (isomere) der Phtalaldehydsäure, siehe Phtalaldehydsäure.

Methylfurfurol: Nachweis desselben in der Holzsubstanz, Analyse, Identifizierung desselben durch Überführung in Methylbrenzschleimsäure. V. Grafe. 1012—1014.

Methylgalloflavin: Darstg. aus Galloflavin durch Einwirkung von Diazomethan, Eig., Zus. J. Herzig und R. Tscherne. 607—609.

Methylierte Isonitrosomalonsäure, siehe Methylester der Isonitrosomalonsäure.

Methyliertes Isonitrosomalonamid, siehe Methylderivat des Isonitrosomalonamids.

Methylisopropylketon: Kondensation desselben mit Opiansäure zum Mekoninmethylisopropylketon. A. Luksch. 1055 und 1056.

Methyloldimethylacetaldehyd: Einwirkung von Blausäure auf denselben, Entstehung eines Cyanhydrins hieaei, das bei der Verseifung ein Oxylakton liefert. Acetylderivat des Oxylaktons. E. Glaser. 46 u. f.

Methylphenylglukosazon: Darstg. aus Glukose durch Einwirkung von Methylphenylhydrazin, Eig., Zus. R. Ofner. 1160 und 1161.

— Entstehung desselben aus dem Methylphenylhydrazon der Glukose durch Einwirkung von Methylphenylhydrazin. R. Ofner. 1162.

Methylphenylhydrazin: Einwirkung desselben auf Glukose unter Bildung des Methylphenylglukosazons. R. Ofner. 1160.

Methylphenylhydrazon der Glukose: Überführung desselben in das Methylphenylglukosazon durch Einwirkung von Methylphenylhydrazin. R. Ofner. 1162.

β-Methyl-ν-Phenylrhodaninsäure: Darstg. durch Einwirkung von Phenylsenföl auf α-Thiomilchsäure, Eig., Zus. R. Andreasch und A. Zipser. 178 u. 179.

— Darstg. durch Einwirkung von α-Bromoproprionsäureester auf Phenyldithiokarbominsaures Ammon. R. Andreasch und A. Zipser. 179 u. 180.

Methylphloroglucincarbonsäure: Bromierung derselben, Entstehung des Dibrommethylphloroglucins und der Monobrommethylphloroglucincarbonsäure hiebei. A. Schreier und F. Wenzel. 314—316.

Methylphloroglucincarbonsaures Kali: Kondensation desselben mit Salizylaldehyd, Abspaltung von Kohlensäure aus einem Teil der Methylphloroglucincarbonsäure hiebei und Entstehung eines Gemisches der zwei Fluorone $C_{15}H_{10}O_5$ und $C_{14}H_{10}O_8$. A. Schreier und F. Wenzel. 312 bis 314.

α-Methylpikolinsäure: Nachweis, daß dasselbe in sodaalkalischer Lösung mit Jodmethyl nicht unter Betaïnbildung reagiert. H. Meyer. 1197.

Methylpropylketon: Kondensation mit Opiansäure zum Mekoninmethyipropylketon. A. Luksch. 1054 und 1055.

Methyl-β-*i*-Pseudocinchonicin: Darstg., Eig., Chlorhydrat. K. Kaas. 1151 und 1152.

Methylresoflavin: Darstg. aus Resoflavin durch Einwirkung von Diazomethan, Eig. J. Herzig und R. Tscherne. 609 und 610.

ν-Methylrhodaninsäure: Darstg. durch Einwirkung von Phenylsenföl auf Thioglykolsäure, Eig., Zus. R. Andreasch und A. Zipser. 167—169.

— Kondensation mit Benzaldehyd zur β-Benzyliden-ν-Methylrhodaninsäure R. Andreasch und A. Zipser. 169 und 170.

— Kondensation mit Anisaldehyd zur β-*p*-Methoxylbenzyliden-ν-Methylrhodaninsäure. R. Andreasch und A. Zipser. 170.

— Kondensation mit *m*-Nitrobenzaldehyd zur β-*m*-Nitrobenzyliden-ν-Methylrhodaninsäure. R. Andreasch und A. Zipser. 170 und 171.

— Kondensation mit *p*-Nitrobenzaldehyd zur β-*p*-Nitrobenzyliden-ν-Methylrhodaninsäure. R. Andreasch und A. Zipser. 171.

— Kondensation mit Vanillin zur β-*p*-Oxy-*m*-Methoxylbenzyliden-ν-Methylrhodaninsäure. R. Andreasch und A. Zipser. 171 und 172.

— Kondensation mit Piperonal zur β-Methylen-, 3, 4-Dioxybenzyliden-ν-Methylrhodaninsäure. R. Andreasch und A. Zipser. 172.

— Kondensation mit Zimmtaldehyd zur β-Cinnamylon-ν-Methylrhodaninsäure. R. Andreasch und A. Zipser. 172 und 173.

Methylsenföl: Einwirkung auf Thioglykolsäure, Entstehung der ν-Methylrhodaninsäure hiebei. R. Andreasch und A. Zipser. 167 und 168.

β-Methylzimtsäureanilid, siehe Anilid der β-Methylzimtsäure.

Monamid des Methylesters der Isonitrosomalonsäure: Darstg. aus dem methylierten Isonitrosomalonamid durch Abspaltung der einen Amidogruppe mit Alkali, Eig., Zus., Silbersalz, Verseifung mit Alkali. F. Ratz. 105—109.

Monoacetylprodukt der Mononitro-β-Resorcylsäure, Darstg., Eig., Zus. F. v. Hemmelmayr. 38—41.

Monoamido-β-Resorcylsäure: Darstg. durch Reduktion der Nitroresorcylsäure, Zus., Chlorhydrat, Sulfat, Überführung durch Erhitzen über den Schmelzpunkt in einen blauen Farbstoff; Diazotierung. F. v. Hemmelmayr. 41—45.

Monobromdibenzylanthracen: Darstg., Eig., Überführung durch Erhitzen, durch Einwirkung von Wasser, durch Einwirkung von Kaliumacetat und von Bleiacetat, durch Erhitzen mit Chinolin, durch Erhitzen mit Eisessig in das Dibenzalanthracen. E. Lippmann und R. Fritsch. 794—798.

— Einwirkung von Anilin auf dasselbe, Entstehung eines Anilinderivates hiebei. E. Lippmann und R. Fritsch. 801 und 802.

— Überführung in das Äthoxyldibenzylanthracen durch Einwirkung von Weingeist. E. Lippmann und R. Fritsch. 802 uud 803.

— Überführung desselben durch Einwirkung von Silberacetat in das Acetat des Oxydibenzylanthracens. E. Lippmann und R. Fritsch. 804 und 805.

Monobrommethylphloroglucin: Darstg. aus der Monobrommethylphloroglucincarbonsäure durch Kohlensäureabspaltung, Eig., Zus. A. Schreier und F. Wenzel. 316—318.

— Kondensation desselben mit Salizylaldehyd, Entstehung des Fluorons $C_{14}H_9O_3Br$ hiebei. A. Schreier und F. Wenzel. 318.

Monobrommethylphloroglucincarbonsäure, siehe Brommethylphloroglucincarbonsäure.

Monobromnitroacetamid: Darstg. aus dem Dibromnitroacetamid, Eig., Zus., Kaliumsalz. F. Ratz. 726—729.

Monobrom-*o*-Oxaltoluid: Entstehung aus dem *o*-Oxaltoluid bei der Bromierung neben dem Dibrom-o-Oxaltoluid, Zus., Verseifung mit alkoholischem Kali zum 5-Brom-2-Aminotoluol, *o*-Toluidin und Oxalsäure. P. C. Taussig. 380 und 381.

Monobromprodukt des 5, 7-Dimethyl-8-Oxyfluorons: Darstg., Eig., Zus., Überführung durch Addition von Brom in ein Tribromderivat, daß bei der Einwirkung von Mehyl-, sowie auch von Äthylalkohol ein Bromatom gegen Methoxyl, sowie gegen Äthoxyl austauscht, indem der Dibromdiketodimethyltetrahydroxanthydrolmonomethyl-, beziehungsweise äthyläther entsteht. J. Liebschütz und F. Wenzel. 328—331.

— $C_{17}H_{15}O_5Br$: Darstg. aus dem Tetramethyltrioxyfluoron, Eig., Zus. F. Wenzel und A. Schreier. 679—681.

Monojodphenylharnstoff, siehe unter *p*-Jodphenylharnstoff.

Monomethyläther des Dimethylphloroglucins, siehe 1, 4, 5-Trimethylphlorotriol und 1, 5, 6-Trimethylphlorotriol.

— des Gallussäureesters: Überführung durch Einwirkung von Diazomethan in den Trimethyläther des Gallussäuremethylesters. J. Herzig und J. Pollak. 511.

— des Umwandlungsproduktes des Trimethylbrasilons: Darstg., Eig., Zus., Verseifung. J. Herzig und J. Pollak. 882 und 883.

Monomethylätherester der Pyrogallocarbonsäure, siehe Monomethyläther-pyrogallocarbonsäuremethylester.

Monomethylätherpyrogallocarbonsäure: Darstg. durch Verseifung des Methylesters, Zus., Überführung durch Abspaltung von Kohlendioxyd in Pyrogallolmonomethyläther. J. Herzig und J. Pollak. 506 und 507.

Monomethylätherpyrogallocarbonsäuremethylester: Verseifung zur Monomethyläthersäure. J. Herzig und J. Pollak. 506 und 507.

Monomethylätherpyrogallocarbonsäuremethylester: Überführung durch Einwirkung von Diazomethan in den Diätherester neben geringen Mengen des Triätheresters. J. Herzig und J. Pollak. 509 und 510.

Mononitrobenzol: Gleichgewicht zwischen demselben und Naphtalin. R. Kremann. 1284—1286.

Mononitro-β-Resorcylsäure: Darst. aus der β-Resorcylsäure, Trennung von der gleichzeitig entstandenen Styphninsäure, Eig., Zus. F. v. Hemmelmayr. 25—28.

— Salze derselben: sekundäres Natriumsalz, tertiäres Natriumsalz, Kaliumsalze, Ammoniumsalze, primäres und sekundäres Baryumsalz, primäres und sekundäres Silbersalz. F. v. Hemmelmayr. 28—33.

Mononitro-β-Resorcylsäure: Überführung in den Methylester. F. v. Hemmelmayr. 33 und 34.

— Acetylierung, Entstehung einer Monoacetylderivates hiebei. E. Hemmelmayr. 38—41.

— Reduktion derselben zur Monoamido-β-Resorcylsäure, Chlorhydrat, Sulfat, der Amidosäure, Verhalten beim Erhitzen, Diazotierung. F. v. Hemmelmayr. 41—45.

Mononitro-β-Resorcylsäuremethylester: Darstg. aus der Säure, Eig., Zus., Bariumsalz. F. v. Hemmelmayr. 33 und 34.

— Entstehung desselben aus dem sekundären Baryumsalz durch Einwirkung von Methyljodid bei Gegenwart von Methylalkohol neben freier Mononitro-β-Resorcylsäure. F. v. Hemmelmayr. 37—38.

— Entstehung desselben neben Mononitro-β-Resorcylsäure bei der Einwirkung von Methyljodid auf das tertiäre Natriumsalz der Mononitro-β-Resorcylsäure. F. v. Hemmelmayr. 34—37.

Mukobromsäure: Darstg. der beiden isomeren Methylester derselben durch Einwirkung von Thionylchlorid auf die Säure und nachherige Behandlung mit Methylalkohol, Eig. und Zus. der beiden isomeren Ester. H. Meyer. 492—494.

Mukobromsäuremethylester, wahrer Ester: siehe Mukobromsäure.

— pseudoester, siehe Mukobromsäure.

N.

Naphtoylbenzoesäure: Darst., Eig. und Zus. der isomeren Methylester. G. Goldschmiedt und A. Lipschitz. 1171—1175.

β-Naphtylamin: Gleichgewicht zwischen demselben und Nitrodimethylanilin. R. Kremann. 1322—1324.

Natriumchromat: Einwirkung desselben auf Zinkchlorid, Entstehung des basischen Zinkchromates ($4\,ZnO.CrO_3.3H_2O$) hiebei. M. Gröger. 525 und 526.

— Einwirkung desselben auf Cadmiumchlorid in wässeriger Lösung, Entstehung eines basischen Cadmiumchromates hiebei. M. Gröger. 531 und 532.

Natriumsalz der Isophellogensäure: Darstg. desselben (Dinatriumsalz). Zus. M. v. Schmidt. 291 und 292.

— der Phellogensäure: Darstg., Eig. (Dinatriumsalz). Zus. M. v. Schmidt. 286 und 287.

— sekundäres, der Mononitro-β-Resorcylsäure, Darstg., Eig., Zus. F. v. Hemmelmayr. 28 und 29.

— tertiäres, der Mononitro-β-Resorcylsäure, Darstg., Eig., Zus. F. v. Hemmelmayr. 29 und 30.

Natriumsalz: tertiäres, der Mononitro-β-Resorcylsäure, Einwirkung von Methyljodid auf dasselbe, Entstehung des Mononitro-β-Resorcylsäuremethylesters hiebei. F. v. Hemmelmayr. 34—37.

***m*-Nitranilinoxalat**: Darstg., Eig., Überführung durch Erhitzen in das *m*-Dinitrooxanilid. P. C. Taussig. 388 und 389.

Nitril der 2-Chlor-5-Nitrobenzoesäure, Entstehung aus dem Oxim des 2-Chlor-5-Nitrobenzaldehyds. P. Cohn und A. Blau. 367.

— der Isopropylessigsäure (Isobutylcyanid): Entstehung aus dem Oxim des Isopropylacetaldehyds, Siedepunkt. M. Cihlar. 158.

Nitroacetamid: Entstehung desselben bei der Einwirkung von Ammoniak auf den Nitromalonester neben Urethan. F. Ratz. 702—706.

— Entstehung desselben bei der Einwirkung von Ammoniak auf das Nitromalonamid neben Harnstoff, Eig., Zus., Ammoniumsalz, Silbersalz. F. Ratz. 707—712.

— Entstehung desselben neben Cyansäure bei der Einwirkung von Kalilauge auf das Nitromalonamid. F. Ratz. 712 und 713.

— Verseifung desselben durch verdünnte Säuren und Allkalien. F. Ratz. 714 und 715.

— Spaltung desselben durch konzentrierte Alkalien, Entstehung einer Säure $C_4H_5O_7N_3$ hiebei. F. Ratz. 715—719.

— Einwirkung von Kalilauge auf dasselbe, Entstehung von Methazonsäure hiebei. F. Ratz. 719—721.

— Spaltung desselben durch konzentrierte Salzsäure, Entstehung von Kohlensäure, Ammoniak, Ameisensäure und Hydroxylamin hiebei. F. Ratz. 721—723.

— Einwirkung von Brom auf dasselbe, Entstehung des Dibromnitroacetamids hiebei. E. Ratz. 723 und f.

— Alkylierung desselben durch Einwirkung von Jodmethyl auf das Silbersalz, Entstehung eines Methylderivates des Nitroacetamids hiebei neben einem zweiten Produkte, das bei der Einwirkung von Alkalien eine einbasische Säure $C_4H_5O_5N_3$ liefert. F. Ratz. 730—740.

— Versuche, dasselbe zu reduzieren. F. Ratz. 740—743.

— Monobromderivat desselben: siehe unter Monobromnitroacetamid.

***m*-Nitrobenzaldehyd**: Kondensation mit ν-Äthylrhodaninsäure zur β-*m*-Nitrobenzyliden-ν-Äthylrhodaninsäure. R. Andreasch und A. Zipser. 176.

— Kondensation mit ν-Allylrhodaninsäure zur β-*m*-Nitrobenzyliden-ν-Allylrhodaninsäure. R. Andreasch und A. Zipser. 161.

— Kondensation mit ν-Methylrhodaninsäure zur β-*m*-Nitrobenzyliden-ν-Methylrhodaninsäure. R. Andreasch und A. Zipser. 170 und 171.

— Kondensation mit ν-Phenylrhodaninsäure zur β-*m*-Nitrobenzyliden-ν-Phenylrhodaninsäure. R. Andreasch und A. Zipser. 160 und 161.

***p*-Nitrobenzaldehyd**: Kondensation mit ν-Allylrhodaninsäure zur β-*p*-Nitrobenzyliden-ν-Allylrhodaninsäure. R. Andreasch und A. Zipser. 162 und 163.

— Kondensation mit ν-Methylrhodaninsäure zur β-*p*-Nitrobenzyliden-ν-Methylrhodaninsäure. R. Andreasch und A. Zipser. 171.

p-**Nitrobenzaldehyd:** Kondensation mit v-Phenylrhodaninsäure zur β-*p*-Nitrobenzyliden-v-Phenylrhodaninsäure. R. Andreasch und A. Zipser. 162.

Nitrobenzol: Gleichgewicht zwischen demselben und Anilin. R. Kremann. 1299—1302.

β-*m*-**Nitrobenzyliden-v-Äthylrhodaninsäure:** Darstg. durch Kondensation von *m*-Nitrobenzaldehyd mit v-Äthylrhodaninsäure, Eig., Zus. R. Andreasch und A. Zipser. 176.

β-*m*-**Nitrobenzyliden-v-Allylrhodaninsäure:** Darstg. durch Kondensation von v-Allylrhodaninsäure mit *m*-Nitrobenzaldehyd, Eig., Zus. R. Andreasch und A. Zipser. 161.

β-*p*-**Nitrobenzyliden-v-Allylrhodaninsäure:** Darstg. durch Kondensation von *p*-Nitrobenzaldehyd mit v-Allylrhodaninsäure, Eig., Zus. R. Andreasch und A. Zipser. 162 und 163.

β-*m*-**Nitrobenzyliden-v-Methylrhodaninsäure:** Darstg. durch Kondensation von *m*-Nitrobenzaldehyd mit v-Methylrhodaninsäure, Eig., Zus. R. Andreasch und A. Zipser. 170 und 171.

β-*p*-**Nitrobenzyliden-v-Methylrhodaninsäure:** Darstg. aus *p*-Nitrobenzaldehyd und v-Methylrhodaninsäure, Eig., Zus. R. Andreasch u. A. Zipser. 171.

β-*m*-**Nitrobenzyliden-v-Phenylrhodaninsäure:** Darstg. durch Kondensation von v-Phenylrhodaninsäure mit *m*-Nitrobenzaldehyd, Eig., Zus. R. Andreasch und A. Zipser. 160 und 161.

β-*p*-**Nitrobenzyliden-v-Phenylrhodaninsäure:** Darstg. durch Kondensation von *p*-Nitrobenzaldehyd mit v-Phenylrhodaninsäure, Eig., Zus. R. Andreasch und A. Zipser. 162.

m-**Nitro-***o*-**Dimethylamidobenzaldehyd:** Darstg. aus dem *o*-Chlor-*m*-Nitrobenzaldehyd durch Einwirkung von Dimethylamin, Eig., Zus. Oxim, Phenylhydrazon. P. Cohn und A. Blau. 368 und 369.

6-Nitrohomoveratrol: Entstehung desselben aus dem Dinitrotetramethylhämatoxylon durch Ätzkali neben 4, 5, 4′, 5′-Tetramethoxy-2, 2′-Dinitrodibenzyl und 2-Carboxy-5, 6-Dimethoxyphenoxyessigsäure. J. Herzig und J. Pollak. 889—893.

Nitromalonamid: Darstg., Eig., Zus., Silbersalz, Verseifung durch Säuren und Alkalien, Einwirkung von Wasser bei 100°, Untersuchung der bei der Einwirkung von Wasser entstehenden Spaltungsprodukte $C_3H_5O_3N_3$, $(C_6H_9O_5N_6)n$ $(C_6H_{11}O_6N_6)n$. Fl. Ratz 58 u. f.

— Entstehung desselben aus dem Körper $C_3H_5O_3N_3$ (Isonitrosomalonamid?) durch Oxydation mit Permanganat in saurer Lösung. F. Ratz. 113.

— Spaltung desselben durch konzentrierte Salzsäure, Entstehung von Kohlensäure, Ameisensäure, Ammoniak und Hydroxylamin hiebei. F. Ratz. 691—693.

— Einwirkung von Brom auf dasselbe, Entstehung eines Monobromsubstitutionsproduktes hiebei. F. Ratz 693 und 694.

— Entstehung desselben bei der Spaltung seines Bromderivates neben Dibromnitroacetamid und Cyansäure, beziehungsweise Allophansäureester. F. Ratz. 693—700.

Nitromalonamid: Entstehung von Harnstoff und Nitroacetamid bei der Einwirkung von Ammoniak auf dasselbe. F. Ratz. 706—712.

— Spaltung desselben durch Kalilauge, Entstehung von Nitroacetamid und Cyansäure hiebei. F. Ratz. 712 und 713.

Nitromalonester: Einwirkung von Ammoniak auf denselben, Entstehung von Nitroacetamid neben Urethan hiebei. F. Ratz. 701—706.

***o*-Nitrophenol:** Gleichgewicht zwischen demselben und Naphthalin. R. Kremann. 1289—1292.

***p*-Nitrophenol:** Gleichgewicht zwischen demselben und Naphtalin. R. Kremann. 1289—1292.

Nitroresorcylsäure: siehe Mononitro-β-Resorcylsäure.

Nitrose Salpetersäure: Einwirkung derselben auf das Malonamid, Entstehung des Nitromalonamids hiebei. F. Ratz. 58 und 59.

Nitrosobenzol: Gleichgewicht zwischen demselben und Anilin. R. Kremann. 1327—1329.

Nitrosodimethylanilin: Additionelle Verbindungen desselben. R. Kremann. 1311—1329.

Nitrosodimethylanilin-Anilin: Zusatz von indifferenten Stoffen zu dieser in der Schmelze dissoziierenden Verbindung. R. Kremann. 1253—1258.

— Bestimmung der Schmelzwärme dieser Verbindung. R. Kremann. 1261 und 1262.

— Bestimmung des Dissoziationsgrades dieser Verbindung in der Schmelze. R. Kremann. 1266—1268.

Nitrosomalonester: Darstg. aus Natriummalonester durch Einwirkung von salpetriger Säure, Überführung durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak in das Ammonsalz des Isonitrosomalonamids (?). F. Ratz. 75 und 76.

— Darstg. der methylierten Isonitrosomalonsäure aus demselben. F. Ratz. 111 und 112.

Nitrosoverbindung der Base aus Benzaldehyd und Diacetonalkamin: Darstg., Eig., Zus. M. Kohn. 861 und 862.

— der Base aus Formaldehyd und Diacetonalkamin: Darstg., Eig., Zus. M. Kohn. 830 und 831.

— der Base aus Isobutyraldehyd und Diacetonalkamin: Darstg., Eig., Zus. M. Kohn. 854 und 855.

Nitrotoluol: Gleichgewicht zwischen demselben und Naphthalin. R. Kremann. 1277 und 1278.

— Gleichgewicht zwischen demselben und Anilin. R. Kremann. 1308 u. 1309.

Nitrotrimethylbrasilon: Überführung desselben in ein Acetylderivat. J. Herzig und J. Pollak. 889.

Normalamylalkohol: Darstg. aus dem Normalvaleramid durch Reduktion mit Natrium in Oktylalkohol, Analyse. R. Scheuble und E. Loebl. 1090—1094.

— Darstg. durch Reduktion des Normalvaleramids mit Natrium in Äthylalkohol. R. Scheuble und E. Loebl. 1096 und 1097.

Normalbutyraldehyd: siehe Butyraldehyd.

Normalvaleramid: Reduktion desselben zum Normalamylalkohol mit Natrium in Oktylalkohol. R. Scheuble und E. Loebl. 1090—1094.

— Reduktion desselben zum Normalamylalkohol mit Natrium in Äthylalkohol. R. Scheuble und E. Loebl. 1096 und 1097.

O.

Octo, siehe Okto.

Ölsäure: Anwesenheit derselben im Fette des Fliegenpilzes. W. Heinisch und J. Zellner. 542 und 543.

Önanthylsäureamid: Reduktion desselben mit Natrium in Amylalkohol zum Heptylalkohol. R. Scheuble und E. Loebl. 1087—1089.

Oktodecylalkohol: Darstg. durch Reduktion des Stearinsäureamids mit Natrium in amylalkoholischer Lösung. R. Scheuble u. E. Loebl. 348.

Oktoglykol: Entstehung desselben bei der Einwirkung von Kalkmilch auf Isobutyraldehyd bei gewöhnlicher Temperatur. P. Herrmann. 191 und 193.

— Entstehung desselben bei der Einwirkung von Kalkmilch auf Isobutyraldehyd bei 150°, Analyse. P. Herrmann. 194 und 195.

Oktoglykolisobuttersäureester: siehe Oktoglykolmonoisobutyrat.

Oktoglykolmonoisobutyrat: Entstehung desselben (?) bei der Einwirkung von Kalkwasser auf Isobutyraldehyd neben Isobutyraldol. P. Herrmann. 188—190.

— Entstehung desselben bei der Einwirkung von Kalkmilch auf Isobutyraldehyd bei gewöhnlicher Temperatur. Identifizierung durch Verseifung zu Oktoglykol und Isobuttersäure. P. Herrmann. 191 und 192.

— Entstehung desselben bei der Einwirkung von Pottasche auf Isobutyraldehyd entweder in nahezu völlig reiner Form oder neben wechselnden Mengen von Isobutyraldol; Identifizierung durch Verseifung. F. M. A. Kirchbaum. 249—263.

— Zusammenstellung der Siedepunkte bei vermindertem Druck. F. M. A. Kirchbaum. 258.

Oktomethylendiamin: Nebenprodukt bei der Darstg. des Oktomethylenglykols aus Korksäureamid. R. Scheuble und E. Loebl. 345.

Oktomethylenglykol (Oktan 1, 8-diol): Darstg. durch Reduktion des Korksäureamids mit Natrium in Amylalkohol., Zus. R. Scheuble und E. Loebl. 345 und 346.

Oktylalkohol: Anwendung desselben als Lösungsmittel für die Reduktion von Säureamiden. R. Scheuble und E. Loebl. 1084 und 1085.

Ononetin: Darstg. dasselben aus Formononetin, Molekulargewichtsbestimmung. F. v. Hemmelmayr. 566 und 567.

— Einwirkung von Ammoniak auf dasselbe. F. v. Hemmelmayr. 567.

— Einwirkung von Brom auf dasselbe. F. v. Hemmelmayr. 580—582.

Opiansäure: Kondensation derselben mit Methyläthylketon zum Mekoninmethyläthylketon. A. Luksch. 1052—1054.

Opiansäure: Kondensation mit Methylpropylketon zum Mekoninmethylpropylketon. A. Luksch. 1054 und 1055.

— Kondensation derselben mit Methylisopropylketon zum Mekoninmethylisopropylketon. A. Luksch. 1055 und 1056.

Osazone: Anwendung der Entstehung derselben für den mikrochemischen Zuckernachweis. E. Senft. 400 und f.

***o*-Oxaltoluid:** Überführung durch Erhitzen mit rotem Quecksilberoxyd in den *o*-Ditolylharnstoff. P. C. Taussig. 378.

— Bromierung desselben, Entstehung des Dibrom-*o*-Oxaltoluids und des Monobrom-*o*-Oxaltoluids, Konstitution der beiden Bromprodukte. P. C. Taussig. 378—381.

Oxalxylid (Oxamid des 4-Amido-1, 3-Xylols): Überführung durch Erhitzen mit rotem Quecksilberoxyd in Dixylylharnstoff. P. C. Taussig. 381.

Oxalyl-*o*-Tolidin: Darstg. aus Tolidin und Oxaläther, Eig., Zus., Verseifung, Überführung durch Erhitzen mit rotem Quecksilberoxyd in das Carbonyl-*o*-Tolidin. P. C. Taussig. 384—386, 387 und 388.

Oxamidderivate: Überführung derselben durch Erhitzen mit rotem Quecksilberoxyd in Carbamidderivate. P. C. Taussig. 375 und f.

Oxanilid: Überführung durch Erhitzen mit rotem Quecksilberoxyd in Carbanilid. P. C. Taussig. 376—378.

Oxim des *o*-Chlor-*m*-Nitrobenzaldehyds: Darstg., Eig., Zus. P. Cohn und A. Blau. 367.

— des Dimethyl-*o*-Amidobenzaldehyds: Darstg., Eig. P. Cohn und A. Blau. 373.

— des Isopropylacetaldehyds: Siedepunkt desselben. Überführung in das Nitril. M. Cihlar. 158.

— des Kondensationsproduktes aus Formisobutyraldol und Acetaldehyd: Darstg., Eig., Zus. E. Weis. 1066 und 1067.

— des Körpers $C_8H_{14}O$: Darstg., Eig., Zus. F. Bauer. 9 und 10.

— des *m*-Nitro-*o*-Dimethylamidobenzaldehyds: Darstg., Eig. P. Cohn und A. Blau. 369.

— des Valeraldols (aus sythetischem Isopropylacetaldehyd): Darstg., Eig., Zus. J. Rainer. 1042 und 1043.

Oximanhydrid der *o*-Fluorenoylbenzoesäure: Darstg., Eig. G. Goldschmidt und A. Lipschitz. 1167 und 1168.

Oxyamidobernsteinsäure: siehe unter Aminooxybernsteinsäure.

***p*-Oxybenzoylbenzoesäure:** Darstg., Eig. und Zus. der isomeren Methylester. H. Meyer. 1188 und 1189.

β-*o*-Oxybenzyliden-ν-Äthylrhodaninsäure: Darstg. durch Kondensation von Salizylaldehyd mit ν-Äthylrhodaninsäure, Eig., Zus. R. Andreasch und A. Zipser. 174 und 175.

β-*o*-Oxybenzyliden-ν-Phenylrhodaninsäure: Darstg. durch Kondensation von Salizylaldehyd mit ν-Phenylrhodaninsäure, Eig., Zus., Acetylderivat. R. Andreasch und A. Zipser. 165.

Oxydibenzylanthracen: Darstg. aus dem Acetat durch Verseifung, Eig., Zus. E. Lippmann und R. Fritsch. 806 und 807.

β-Oxyisohexylamin: Einwirkung von Jodmethyl auf dasselbe, Entstehung eines Jodmethylates hiebei. M. Kohn. 848.

Oxylakton $C_6H_{10}O_3$: Darstg. dureh Verseifung des bei der Blausäureaddition an das Formisobutyraldol entstehenden Cyanhydrins, Zus., Calciumsalz der zugehörigen Oxysäure, Silbersalz, Acetylderivat des Oxylaktons. E. Glaser. 46 und f.

β-*p*-Oxy-*m*-Methoxylbenzyliden-ν-Äthylrhodaninsäure: Darstg. durch Kondensation von ν-Äthylrhodaninsäure mit Vanillin, Eig., Zus., R. Andreasch und A. Zipser. 176 und 177.

β-*p*-Oxy-*m*-Methoxylbenzyliden-ν-Allylrhodaninsäure: Darstg. durch Kondensation von Vanillin mit ν-Allylrhodaninsäure, Eig., Zus. R. Andreasch und A. Zipser. 164.

β-*p*-Oxy-*m*-Methylbenzyliden-ν-Methylrhodaninsäure: Darstg. aus ν-Methylrhodaninsäure und Vanillin, Eig., Zus. R. Andreasch und A. Zipser. 171 und 172.

β-*p*-Oxy-*m*-Methoxylbenzyliden-ν-Phenylrhodaninsäure: Darstg. durch Kondensation von Vanillin mit ν-Phenylrhodaninsäure, Eig., Zus. R. Andreasch und A. Zipser. 163.

Oxypivalinsäure: Entstehung derselben bei der Verseifung des Oxypivalinsäureesters des Propan 2, 2-Dimethyl-1, 3-Diols mit Kali neben Propan-2, 2-Dimethyl-1, 3-Diol. Ad. Franke und M. Kohn. 868—870.

Oxypivalinsäureester des Propan-2, 2-Dimethyl-1, 3-Diols: Entstehung desselben bei der Einwirkung von Magnesiumäthyljodid auf das Isobutyrformaldol, Eig., Zus., Verseifung zu Oxypivalinsäure und Propan-2, 2-Dimethyl-1, 3-Diol. Ad. Franke und M. Kohn. 866—870.

Oxysäure $C_{10}H_{20}O_3$: Darstg. aus dem Aldol des synthetischen Isopropylacetaldehyds durch Oxydation mittels Kaliumpermanganat, sowie mittels Silberoxyd; Eig., Zus., Silbersalz. J. Rainer. 1045—1050.

Oxysäureamid aus Mekoninmethylisopropylketon: Darstg. aus Mekoninmethylisopropylketon durch Einwirkung von Ammoniak, Eig., Zus.. Acetylderivat. A. Luksch. 1060—1064.

P.

Palmitinsäure: Anwesenheit derselben in freiem wie auch in gebundenem Zustande im Fette des Fliegenpilzes. W. Heinisch und J. Zellner. 542 und 543.

Palmitinsäureamid: Reduktion zum Hexadecylalkohol durch Natrium in Amylalkohol. R. Scheube und E. Loebl. 346—348.

Paranitrobenzaldehyd, siehe *p*-Nitrobenzaldehyd.

Pentaglykol: Entstehung desselben bei Verseifung seines Oxypivalinsäureesters mit Kali neben Oxypivalinsäure. Ad. Franke und M. Kohn. 868—870.

Perjodid der Diäthylanthranilsäure. H. Meyer. 489.

Pflanzengewebe bei Versuche über den Zuckernachweis in denselben. E. Senft. 407 u. f.

Phellogensäure: Darstg. derselben aus der Phellonsäure durch die Kalischmelze, Eig., Zus., Dinatriumsalz. M. v. Schmidt. 284—287.

— Darstg. derselben aus Korkmehl durch die Kalischmelze. M. v. Schmidt. 287 und 288.

Phellonsäure: Darstg. derselben aus der Korksubstanz, Eig., Zus., Molekulargewicht, Acetylderivat. M. v. Schmidt. 277—284.

— Verhalten derselben bei der Kalischmelze, Entstehung der zweibasischen Phellogensäure hiebei. M. v. Schmidt. 284—286.

— Verhalten derselben gegen Brom. M. v. Schmidt. 288 und 289.

— Oxydation derselben mit Salpetersäure; Entstehung von Korksäure neben anderen Produkten beim anhaltenden Kochen der Phellonsäure mit konzentrierter Salpetersäure. M. v. Schmidt. 289.

— Oxydation derselben mit Salpetersäure; Entstehung der zweibasischen Isophellogensäure bei Anwendung eines Gemisches von Salpetersäure und Eisessig. M. v. Schmidt. 290—292.

— Entstehung des Kaliumsalzes derselben beim Kochen der Jodphellansäure mit Kalilauge. M. v. Schmidt. 293.

— Einwirkung von Jodwasserstoff auf dieselbe, Entstehung der Jodphellansäure hiebei, Überführung der Jodphellansäure durch Kochen mit Zink und alkoholischer Salzsäure in den Äthylester der Isophellonsäure. M. v. Schmidt. 292—294.

— Entferntere Schlußfolgerungen auf die Konstitution derselben. M. v. 298—301.

Phenol: Gleichgewicht zwischen demselben und Nitrosodimethylanilin. R. Kremann. 1324—1327.

Phenol-Anilin: Bestimmung der Schmelzwärme dieser additionellen Verbindung. R. Kremann. 1259—1261.

— Zusatz von indifferenten Stoffen zu dieser in der Schmelze dissoziierenden Verbindung. R. Kremann. 1233—1241.

— Bestimmung des Dissoziationsgrades dieser Verbindung in der Schmelze. R. Kremann. 1262—1264.

Phenol-Pikrinsäure: Zusatz von indifferenten Stoffen zu dieser in der Schmelze dissoziierenden Verbindung. R. Kremann. 1241—1245.

— Bestimmung des Dissoziationsgrades dieser Verbindung in der Schmelze. R. Kremann. 1265—1266.

— siehe auch unter Pikrinsäure-Phenol.

Phenyl-Benzylphenylosazon (gemischtes primär-sekundäres): Entstehung aus Glukose und Fruktose durch Einwirkung von phenylhydrazinhältigem Benzylphenylhydrazin sowie aus Phenylglukosazon durch Einwirkung von überschüssigem reinem Benzylphenylhydrazin, Eig., Zus. R. Ofner. 1154.

α-Phenylchinolin: Ermittelung der Versuchsbedingungen, bei deren Einhaltung die beste Ausbeute bei der Darstellung das α-Phenylchinolins aus Anilin und Zimtaldehyd erhalten wird. E. Murmann. 621—631.

Phenylcyanat: Einwirkung desselben auf das Syn-Dypnonoxim unter Bildung eines Urethans. F. Henrich und A. Wirth. 437 und 438.

Phenyldithiokarbaminsaures Ammon: Darstg. von ν-Phenylrhodaninsäure durch Einwirkung von Chloressigsäureester auf dasselbe. R. Andreasch und A. Zipser. 159.

— Einwirkung desselben auf α-Brompionsäureester, Entstehung der β-Methyl-ν-Phenylrhodaninsäure hiebei. R. Andreasch und A. Zipser. 179 und 180.

Phenylglukosazon: Entstehung desselben aus dem Benzylphenylhydrazon des Traubenzuckers durch Einwirkung von Phenylhydrazin. R. Ofner. 618 und 619.

— Überführung desselben durch Einwirkung von überschüssigen reinem Benzylphenylhydrazin in das gemischte primär-sekundäre Phenyl-Benzylphenylosazon. R. Ofner. 1155.

Phenylharnstoff: Überführung desselben durch Jodierung in den *p*-Jodphenylharnstoff. R. Doht. 944.

Phenylhydrazin, essigsaures: Anwendung desselben für den mikrochemischen Zuckernachweis. E. Senft. 400 u. f.

— Entstehung desselben bei der Zersetzung des *aa*-Benzylphenylhydrazins neben Benzylidenbenzylphenylhydrazon. R. Ofner. 598 und 599.

Phenylhydrazon des *o*-Chlor-*m*-Nitrobenzaldehyds: Darstg., Eig. P. Cohn und A. Blau. 367.

Phenylhydrazon des *m*-Nitro-*o*-dimethylaminobenzaldehyds: Darstg., Eig. P. Cohn und A. Blau. 369.

— des Toluyl-(4)-Fluorenons: Darstg., Eig., Zus. H. Pick. 983.

Phenyl-Methylphenylglukosazon: Entstehung desselben aus Glukose durch Einwirkung von phenylhydrazinhältigem Methylphenylhydrazin neben Methylphenylglukosazon sowie aus Fruktose durch Einwirkung von phenylhydrazinhältigem Methylphenylhydrazin, Eig., Zus. R. Ofner. 1161 und 1162.

Phenylphtalazonkarbonsäure: Methylester derselben; Entstehung dieses Esters bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf die Phtalonmethylestersäure. A. Glogau. 395 und 396.

Phenylpyrimidin: Entstehung desselben neben Diphenylpyridin und Triphenylbenzol bei der Kondensation von Formamid und Acetophenon. M. Reich. 975.

ν-Phenylrhodaninsäure: Darstg. aus Phenyldithiocarbaminsaurem Ammon und Chloressigsäureäthylester. R. Andreasch. und A. Zipser. 159 und 160.

— Kondensation mit *m*-Nitrobenzaldehyd zur β-*m*-Nitrobenzyliden-ν-Phenylrhodaninsäure. R. Andreasch und A. Zipser. 160 und 161.

— Kondensation mit *p*-Nitrobenzaldehyd zur β-*p*-Nitrobenzyliden-ν-Phenylrhodaninsäure. R. Andreasch und A. Zipser. 162.

ν-Phenylrhodaninsäure: Kondensation mit Vanillin zur β-*p*-Oxy-*m*-Methoxylbenzyliden-ν-Phenylrhodaninsäure. R. Andreasch und A. Zipser. 163.

— Kondensation mit Salizylaldehyd zur β-*o*-Oxybenzyliden-ν-Phenylrhodaninsäure. R. Andreasch und A. Zipser. 165.

— Spaltung durch Alkalien in symmetrischen Diphenylthioharnstoff, Thioglykolsäure, Kohlensäure und Schwefelwasserstoff. R. Andreasch und A. Zipser. 166 und 167.

Phenylsenföl: Einwirkung auf α-Thiomilchsäure, Entstehung der β-Methyl-ν-Phenylrhodaninsäure hiebei. R. Andreasch und A. Zipser. 178 und 179.

Phloroglucine, substituierte: Reaktionsfähigkeit derselben bei der Fluoronbildung. A. Schreier und F. Wenzel. 311—318.

Phoron: Entstehung desselben (?) bei der Einwirkung von Wasser auf das Trimethylenbromid. M. Rix. 272.

Phosphorpentachlorid: Einwirkung desselben auf β-*i*-Cinchonicin, Entstehung der Base $C_{19}H_{21}N_2Cl$ hiebei. K. Kaas. 1147 und 1148.

Phtalaldehydsäure: Überführung durch Einwirkung von Thionylchlorid und nachherige Behandlung mit Methylalkohol in den wahren Phtalaldehydsäuremethylester, Eig. und Zus. des Esters. H. Meyer. 496.

— Überführung in den Pseudoester durch Kochen mit Methylalkohol. H. Meyer. 497.

— Überführung in den wahren Phtalaldehydsäuremethylester durch Einwirkung von Methylalkohol bei Anwesenheit von konzentrierter Schwefelsäure. H. Meyer. 497.

— Überführung durch Einwirkung von Thionylchlorid und nachherige Behandlung mit Äthylalkohol in den wahren Phtalaldehydsäureäthylester, Eig. und Zus. des Esters. H. Meyer. 497—499.

— Überführung in den Pseudoäthylester durch Erhitzen mit Äthylalkohol und Schwefelsäure, Eig. des Pseudoäthylesters. H. Meyer. 498 und 499.

— Anhydrid derselben, Entstehung des Anhydrids bei der Einwirkung von Thionylchlorid auf die Phtalaldehydsäure neben dem Säurechlorid. H. Meyer. 499.

Phtalaldehydsäureäthylester: Wahrer Ester, siehe Phtalaldehydsäure.

— Pseudoester, siehe Phtalaldehydsäure.

Phtalaldehydsäuremethylester: Wahrer Ester, siehe Phtalaldehydsäure.

— Pseudoester, siehe Phtalaldehydsäure.

Phtalimidkalium: Einwirkung desselben auf α-Brompropionsäureäthylester, Entstehung des Phtalyl-α-Aminopropionsäureäthylesters hiebei. R. Andreasch. 774—776.

— Einwirkung desselben auf α-β-Dibrompropionsäureester. Entstehung eines Kondensationsproduktes eines Bromakrylsäureesters (?) hiebei neben Phtalimid. R. Andreasch. 783 und 784.

Phtalonmethylestersäure: Einwirkung von Ammoniak auf dieselbe Entstehung der Imidophtalonaminsäure, beziehungsweise des Ammonsalzes der Imidophtalonaminsäure hiebei. A. Glogau. 391—393.

Phtalonmethylestersäure: Einwirkung von Phenylhydrazin auf dieselbe, Entstehung des Methylesters der Phenylphtalazonkarbonsäure hiebei, Rückschluß auf die Konstitution der Phtalonmethylestersäure hieraus. A. Glogau. 395 und 396.

Phtalonsäure: Überführung derselben in Phtalsäure durch alkalische Hypobromitlösung. A. Glogau. 394.

Phtalophenon: Darstg. aus dem flüssigen Benzoylbenzoesäurechlorid durch Einwirkung von Benzol und Aluminiumchlorid. H. Meyer. 1182 u. 1183.

Phtaloylalanin, siehe unter 2-Carboxylbenzoyl-α-Aminopropionsäure.

Phtalsäure: Entstehung derselben bei der Einwirkung von Kaliumhypobromitlösung auf die Imidophtalonaminsäure. A. Glogau. 393 und 394.

— Entstehung derselben bei der Einwirkung von Kaliumhypobromitlösung auf Phtalonsäure. A. Glogau. 394.

— Entstehung derselben bei der Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf den Phtalyl-α-Aminopropionsäureäthylester und bei der Spaltung dieses Esters mit verdünnter Schwefelsäure. R. Andreasch. 776 und 777.

Phtalsäureanhydrid: Einwirkung desselben auf Alanin, Entstehung des Phtalylalanins hiebei. R. Andreasch. 779—781.

Phtalsäureester: Darstg. aus dem Anhydrid mit überschüssiger konzentrierter Schwefelsäure und Methylalkohol. H. Meyer. 1204.

Phtalylalanin, siehe unter Phtalyl-α-Aminopropionsäure.

Phtalyl-α-Aminopropionsäure (Phtalylalanin): Darstg. durch Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf Alanin, Eig., Zus. R. Andreasch. 779—781.

Phtalyl-α-Aminopropionsäureäthylester: Darstg. durch Einwirkung von Phtalimidkalium auf α-Brompropionsäureäthylester, Eig., Zus., Spaltung durch verdünnte Schwefelsäure in Phtalsäure und Alanin, Entstehung von Phtalsäure bei der Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf den Ester. R. Andreasch. 774—778.

Phtalyl-α-Aminopropionsäureäthylester: Verseifung zur 2-Carboxylbenzoyl-α-Aminopropionsäure. R. Andreasch. 781—783.

Phtalyl-α-Aminopropionsäurephenylester: Darstg. durch Einwirkung von Phenol auf Phtalylalanin in Gegenwart von Phosphoroxychlorid, Eig., Zus. R. Andreasch. 778 und 779.

Pikrat der Base aus Formaldehyd und Diacetonalkamin: Darstg., Eig., Zus. M. Kohn. 829 und 830.

— der Base aus Formaldehyd und Methyldiacetonalkamin: Darstg., Eig., Zus. M. Kohn. 837.

— der Base aus Formaldehyd und Äthyldiacetonalkamin: Darstg., Eig., Zus. M. Kohn. 845 und 846.

— des 1, 3-Diphenyl-3-Methylallylamins: Darstg., Eig., Zus. F. Henrich und A. Wirth. 439.

— des Pyrogalloldimethyläthers: Darstg., Eig. F. Herzig und J. Pollak. 517.

Pikrinsäure-Naphtalin: Zusatz von indifferenten Stoffen zu dieser in der Schmelze dissoziierenden Verbindung. R. Kremann. 1250—1253.

Pikrinsäure-Phenol: Bestimmung der Schmelzwärme dieser Verbindung. R. Kremann. 1261.

Pikrinäureverbindung der Ammoniumbase aus dem Diacetonalkamin: Darstg. Eig., Zus. M. Kohn. 145—148.

Piperonal: Kondensation mit ν-Methylrhodaninsäure zur β-Methylen, 3, 4-Dioxybenzyliden-ν-Methylrrhodaninsäure. R. Andreasch und A. Zipser. 172.

— Kondensation mit ν-Äthylrhodaninsäure zur β-Methylen-3, 4-Dioxybenzyliden-ν-Äthylrhodaninsäure. R. Andreasch und A. Zipser. 177.

Platin: Nachweis desselben mittels der Boraxperle. J. Donau. 916.

Platindoppelsalz, siehe unter Chloroplatinat.

Platinsalze: Nachweis, daß die Anwesenheit derselben die Genauigkeit der Bestimmung der Bestimmung der Schwefelsäure als Baryumsulfat nicht beeinflußt. R. Silberberger. 236—238.

Polyamid $(C_6H_9O_5N_6)n$: Darstg., Eig., Zus., Verseifung mit Säuren und Alkalien, Silbersalz eines bei der Einwirkung von Kali auf das Polyamid entstehenden Verseifungsproduktes. F. Ratz. 114—119.

Pottasche, siehe Isobutyraldehyd, Einwirkung von Pottasche auf denselben.

Propan-2, 2-dimethyl-1, 3-diol, siehe Pentaglykol.

Propionaldehyd: Entstehung desselben bei der Einwirkung von Wasser auf Trimethylenbromid. M. Rix. 269 u. f.

— Entstehung desselben bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf das Trimethylenglykol. M. Rix. 273—276.

— Kondensation desselben mit Acetamid, Entstehung des Körpers $C_7H_{14}O_2N_2$ hiebei. A. Reich. 939—942.

Propionsäure: Entstehung derselben bei der Oxydation des α-Äthyl-β-Propylacroleïns. V. Kadiera. 338 und 339.

Pseudobetaine: Bezeichnung der Dialkylanthranilsäuren als Pseudobetaine. H. Meyer. 490.

β-*i*-Pseudocinchonicin, siehe β-*i*-Cinchonicin.

Pseudoester der Mukobromsäure, siehe Mukobromsäure.

Pyrit, siehe Schwefelbestimmung im Pyrit.

Pyrogallocarbonsäure: Alkylierung derselben mit Dimethylsulfat und Kali Entstehung des Triätherester und des Diätheresters hiebei. J. Herzig und J. Pollak. 518.

Pyrogallocarbonsäuredimethyläther, siehe Dimethylätherpyrogallocarbonsäure.

Pyrogallocarbonsäuremonomethyläther, siehe Monomethylätherpyrogallocarbonsäure.

Pyrogallocarbonsäuremonomethylätherester, siehe Monomethylätherpyrogallocarbonsäuremethylester.

Pyrogallocarbonsäuretrimethyläther: Entstehung desselben bei der Verseifung des Triätheresters. J. Herzig und J. Pollak. 510.

Pyrogallol: Anwendung beim mikrochemischen Nachweis des Goldes. J. Donau. 545 u. f.

Pyrogallol: Partielle Methylierung desselben mit Jodmethyl und Kali, Entstehung der beiden Monoäther und der Diäther hiebei, Isolierung der Monoäther in Form ihrer Diacetylderivate, Verseifung der Diacetylderivate zu den freien Monoäthern. J. Herzig und J. Pollak. 811 u. f.

Pyrogalloldiacetylmonomethyläther: Isolierung desselben aus dem durch partielle Methylierung des Pyrogallols entstehenden Gemisch, Verseifung zum Monoäther ($^{1}OCH_3.^{2}OH.^{3}OH$), Kristallform, Eig. J. Herzig und J. Pollak. 812 und 813.

— (Isomeres des vorhergehenden Körpers). Isolierung desselben aus dem durch partielle Methylierung des Pyrogallols entstehenden Gemisch, Eig., Zus., Kristallform, Verseifung zum Monoäther ($^{1}OH^{2}OCH_3^{3}OH$). J. Herzig und J. Pollak. 812—816.

Pyrogalloldimethyläther ($C_6H_3{}^{1}OCH_3.{}^{2}OCH_3{}^{3}OH$): Darstg. desselben, ausgehend vom Pyrogallolcarbonsäuremethylester sowie vom Monomethylätherpyrogallolcarbonsäuremethylester durch Einwirkung von Diazomethan, Verseifung des hiebei entstehenden Dimethylätherpyrogallolcarbonsäuremethylesters (2, 3, 4-Trioxybenzol-3, 4-Dimethyläther-1-Carbonsäuremethylesters) zur Diäthersäure und Abspaltung von Kohlendioxyd aus der Diäthersäure, Eig., Zus. Benzoylierung, Überführung in den Triäther, Pikrat. J. Herzig und J. Pollak. 509 u. f.

Pyrogalloldimethyläther ($C_6H_3.{}^{1}OCH_3.{}^{2}OH.{}^{3}OCH_3$): Benzoylierung desselben. J. Herzig und J. Pollak. 516.

Pyrogallolmonomethyläther ($C_6H_3.{}^{1}OCH_3.{}^{2}OH.{}^{3}OH$): Darstg. desselben ausgehend vom Pyrogallocarbonsäuremethylester durch Behandlung mit Diazomethan, Verseifung des hiebei entstehenden Monoätheresters zur Monoäthersäure und Abspaltung von Kohlendioxyd aus der Monoäthersäure, Eig., Zus., Diacetylderivat. J. Herzig und J. Pollak. 506—509.

— ($^{1}OCH_3.{}^{2}OH.{}^{3}OH$): Darstg. durch Verseifung seines Diacetylderivates. J. Herzig und J. Pollak. 813.

— ($^{1}OH.{}^{2}OCH_3.{}^{3}OH$): Darstg. durch Verseifung seines Diacetylderivates, Eig., Zus. J. Herzig und J. Pollak. 815.

Pyrogalloltrimethyläther: Entstehung desselben bei der Methylierung des Dimethyläthers mit Jodmethyl und Kali. Zus. J. Herzig und J. Pollak 516 und 517.

Q.

Quecksilberoxyd, rotes: Anwendung desselben zur Überführung von Oxamid- in Carbamidderivate. P. C. Taussig. 375 u. f.

R.

Reduktionsprodukt des Kondensationsproduktes aus Formisobutyraldol und Acetaldehyd: Darstg., Eig., Zus. E. Weis. 1067—1069.

— des Kondensationsproduktes aus Aminoaceton und Benzaldehyd: Darstg., Eig., Zus., Chlorhydrat. Th. Alexander. 1077—1079.

Resoflavin (Oxydationsprodukt aus symmetrischer Dioxybenzoesäure): Acetylderivat, Methylderivat. J. Herzig und R. Tscherne. 609 u. 610.

Resorcin: Anwendung desselben zum Nachweise von Hexosen (Seliwanoff'sche Reaktion). R. Ofner. 611—615.

β-Resorcylsäure, Einwirkung von starker Salpetersäure auf dieselbe, Entstehung von Mononitro-β-Resorcylsäure neben Styphninsäure hiebei. F. v. Hemmelmayr. 25—28.

Reten: Nachweis, daß im Reten eine Seitenkette in *p*-Stellung zur Diphenylbindung des Phenanthrenkerns steht. M. Fortner. 451 u. 452.

Rohparakautschuk: Reinigung desselben; Einwirkung von roter rauchender Salpetersäure auf das gereinigte Produkt, Entstehung der Dinitrodihydrocuminsäure hiebei. R. Ditmar. 466 u. f.

Rohtalg: Selbstspaltung desselben unter dem Einflusse der Leimsubstanz der ihn einhüllenden Membranen. P. Pastorovich. 357 u. f.

S.

Saccharose: Unterscheidung derselben in Pflanzengeweben von Dextrose. E. Senft. 407.

Salicylaldehyd: siehe unter Salizylaldehyd.

Salizylaldehyd: Kondensation desselben mit Monobrommethylphloroglucin zum Fluoron $C_{14}H_9O_8Br$. A. Schreier u. F. Wenzel. 318.

— Kondensation desselben mit dem 1, 4, 5-Trimethylphlorotriol; Entstehung eines Fluoronderivates hiebei, das bei der Entmethylierung das 5, 7-Dimethyl-8-Oxyfluoron liefert. J. Liebschütz und F. Wenzel. 324 u. 325.

— Kondensation desselben mit 1, 5, 6-Trimethylphlorotriol zu einem Produkt, das nicht als Fluoronderivat aufzufassen ist. J. Liebschütz und F. Wenzel. 325.

— siehe auch Methylphloroglucincarbonsaures Kali: Kondensation desselben mit Salicylaldehyd etc. etc.

— Kondensation mit ν-Phenylrhodaninsäure zur β-o-Oxybenzyliden-ν-Phenylrhodaninsäure. R. Andreasch u. A. Zipser. 165.

— Kondensation mit ν-Äthylrhodaninsäure zur β-o-Oxybenzyliden-ν-Äthylrhodaninsäure. R. Andreasch und A. Zipser. 174 u. 175.

Salpetrige Säure: Einwirkung derselben auf das Amid der Malonsäure. F. Ratz. 58 u. f.

Säure $C_4H_5O_7N_3$: Entstehung derselben bei der Spaltung des Nitroacetamids durch Kali, Eig. Ammoniumsalz. F. Ratz. 715—719.

— $C_4H_5O_5N_3$: Darstg. aus dem neben dem Methylderivat bei der Alkylierung des Nitroacetamids entstehenden Produkte durch Einwirkung von Kali, Silbersalz, Eig. F. Ratz. 738—740.

Säurechlorid der o-Benzoylbenzoesäure: Darst. durch Einwirkung von Thionylchlorid, sowie von Phosphortrichlorid auf die Säure, Überführung des so dargestellten Chlorids durch Behandlung mit Methylalkohol in den hochschmelzenden Ester. H. Meyer. 477—481.

— der Diphenylenketoncarbonsäure (2): Darstg. aus der Säure mittels Thionylchlorid. Überführung in den Methylester. M. Fortner. 451 u. 452.

— der Fluorencarbonsäure (2): Darstg. aus der Säure mittels Thionylchlorid, Überführung in den Methylester. M. Fortner. 449.

— der Fluorencarbonsäure (2): Überführung durch Einwirkung von Benzol- und Aluminiumchlorid in das 2-Benzoylfluoren. M. Fortner. 449 u. 450.

— der Mukobromsäure: Entstehung aus der Säure durch Einwirkung von Thionylchlorid, Überführung durch Behandlung mit Methylalkohol in ein Gemenge von wahrem Ester und Pseudoester. H. Meyer. 492 bis 494.

— der Phtalaldehydsäure: Entstehung desselben aus der Säure durch Einwirkung von Thionylchlorid, Überführung durch Behandlung mit Methylalkohol in den wahren Methylester, mit Äthylalkohol in den wahren Äthylester. H. Meyer. 496—498.

— siehe auch unter Chlorid der etc.

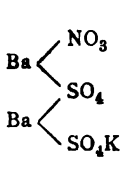
Schmelzkurven: Verlauf derselben beim Zusatze von Molen verschiedener Stoffe zu einem reinen Stoffe. R. Kremann. 1229—1233.

Schmelzwärmen: einiger additioneller Verbindungen (Anilin-Phenol, Pikrinsäure-Phenol, Nitrosodinmethylanilin-Anilin), Bestimmung derselben. R. Kremann. 1258—1262.

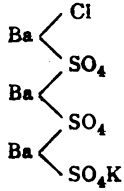
Schwefelbestimmung im Pyrit: Anwendung einer alkoholischen Strontiumchloridlösung für diesen Zweck. Nachweis, daß diese Methode den anderen Methoden zur Wertbestimmung des Pyrits vorzuziehen ist. R. Silberberger. 243—246.

Schwefelsäure: Bestimmung derselben neben Ferrisalzen als Baryumsulfat; Bildung der komplexen Ferrischwefelsäure und des Baryumsalzes derselben als Fehlerquellen bei dieser Bestimmung. R. Silberberger. 229 u. 230.

— Bestimmung derselben neben Kalisalzen, Nachweis, daß das gefüllte Baryumsulfat mit den Verbindungen:



und



verunreinigt ist, welche durch Auskochen mit verdünnter Salzsäure vom Kaligehalt nicht vollständig befreit werden können. R. Silberberger. 230—236.

Schwefelsäure: Bestimmung derselben neben Platinsalzen als Baryumsulfat. Nachweis, daß die Anwesenheit der Platinsalze die Genauigkeit der Resultate nicht beeinflußt. R. Silberberger. 236—238.

— Bestimmung derselben durch Fällung mit einer alkoholischen Strontiumchloridlösung, sowohl wenn reine Schwefelsäure, als auch wenn Schwefelsäure neben Ferri-, Chromi- oder Zinksalzen vorliegt, Nachweis, daß diese Methode namentlich für die Wertbestimmung des Pyrits in Betracht kommt. R. Silberberger. 238—248.

Sebacinsäureamid: Reduktion zum Dekamethylenglykol (Dekan 1, 10-diol) mit Natrium in Amylalkohol. R. Scheuble und E. Loebl. 344 u. 345.

Seidenfaser: Anwendung der mit Zinnchlorür und Pyrogallol gebeizten Seidenfaser zum mikrochemischen Nachweis des Goldes. J. Donau 545—554.

Sekundärbutylcarbinol: Darstg. durch Reduktion des Methyläthylessigsäureamids mit Natrium in Äthylalkohol, Überführung in das Semicarbazon des Brenztraubensäureesters. R. Scheuble und E. Loebl 1097—1099.

Sellerie: Anwesenheit von Asparagin und Tyrosin in den Wurzelknollen derselben. M. Bamberger und A. Landsiedl 1031—1034.

Semicarbazon des Brenztraubensäureesters des Tertiärbutylcarbinols: Dargestellt zur Identifizierung des Tertiärbutylcarbinols. R. Scheuble und E. Loebl 1095 und 1096.

Semicarbazon des Brenztraubensäureesters des Sekundärbutylcarbinols: Darstg., Eig., Zug. R. Scheuble und E. Loebl. 1098 und 1099.

Semicarbazon des Brenztraubensäureesters des Äthylalkohols: Darstg., Eig., Zus. R. Scheuble und E. Loebl. 1102.

Serumglobulin: siehe Blutglobulin.

Silber: Nachweis desselben mittels der Boraxperle, J. Donau. 915.

Silbersalz der Fluorencarbonsäure (2): Darstg., Eig., Zus. M. Fortner. 448 und 449.

Silbersalz der *o*-Fluorenoylbenzoesäure: Darstg., Eig., Zus. G. Goldschmiedt und A. Lipschitz. 1168.

Silbersalz der Fluorenonoylbenzoesäure: Dartg., Eig., Zus. G. Goldschmiedt und A. Lipschitz. 1169 und 1170.

Silbersalz (zweibasisches) der methylierten Isonitrosomalonsäure: Darstg., Eig., Zus. F. Ratz. 111 und 112.

— primäres, der Mononitro-β-Resorcylsäure. Darstg., Eig., Zus. F. v. Hemmelmayr. 32 und 33.

— sekundäres, der Mononitro-β-Resorcylsäure, Darstg., Eig., Zus. F. v. Hemmelmayr. 33.

— der dem Oxylakton $C_6H_{10}O_3$ entsprechenden Oxysäure, Darstg., Eig., Zus. E. Glaser 49 und 50.

— der Oxysäure aus dem Aldol des synthetischen Isopropylacetaldehyds: Darstg., Eig., Zus. J. Rainer. 1046 und 1047.

— der Säure $C_4H_5O_5N_3$: Darstg., Eig., Zus. F. Ratz. 738 und 739.

— des Monamids des Methylesters der Isonitrosomalonsäure: Darstg., Eig., Zus. F. Ratz. 108.

Silbersalz des Nitromalonamids: Eig., Zus., Verhalten gegen Jodalkyl. F. Ratz. 59.

— des Trinitrodioxybenzols: Darstg., Eig., Zus. F. v. Hemmelmayr. 573 und 574.

— eines bei der Einwirkung von Kali auf das Polyamid $(C_6H_9O_5N_5)n$ entstehenden Verseifungsproduktes, Eig., Zus. F. Ratz. 118.

Silbersalze der Spaltungsprodukte des Isonitrosomalonamids: Darstg., Eig., Zus., Anwendung zur Trennung der beiden isomeren Körper $C_3H_4O_4N_2$ und zur Bestimmung der Basizität derselben. F. Ratz. 85 u. f.

Silberverbindung des Spaltungsproduktes $C_3H_5O_3N_3$: Darstg., Eig., Zus. F. Ratz. 67.

Silikate: Verhalten derselben gegenüber Teerfarbstoffen. W. Suida. 1107 u. f.

Spaltungsprodukt $C_3H_5O_3N_3$: Darstg. aus dem Nitromalonamid durch Einwirkung von Wasser, Eig., Zus., Kupferverbindung, Silberverbindung, Spaltung durch Alkalien und durch Säuren, Farbenreaktion mit Ferrosalzen. F. Ratz. 66—72.

— Darstg. des Methylderivates, Spaltung des Methylderivates durch Alkalien und durch Säuren, Eig. und Zus. des Methylderivates, Darstg., Eig. und Zus. des Äthylderivates. F. Ratz. 72—74.

— Identität mit dem synthetischen Isonitrosomalonamid. F. Ratz. 78—81.

— (Isonitrosomalonamid?) Oxydation zum Nitromalonamid mittels Permanganat in saurer Lösung. F. Ratz. 113.

Stärke: Verhalten derselben gegenüber Teerfarbstoffen. W. Suida. 1107 u. f.

Stearinsäureamid: Reduktion desselben mit Natrium in amylalkalischer Lösung zum Oktodecylalkohol. R. Scheuble und E. Loebl. 348.

Stoffe, indifferente: Zusatz derselben zu im Schmelzen dissoziierenden Verbindungen (Phenol-Anilin, Phenol-Pikrinsäure, Trinitrotoluol-Naphtalin, Pikrinsäure-Naphtalin, Nitrosodimethylanilin-Anilin). R. Kremann. 1233—1258.

Strontiumchlorid: Anwendbarkeit einer alkalischen Lösung desselben, sowohl zur Bestimmung reiner Schwefelsäure, als auch wenn Sshwefelsäure neben Ferri-, Chromi- oder Zinksalzen vorliegt. Nachweis, daß diese Methode namentlich für die Wertbestimmung des Pyrits in Betracht kommt. R. Silberberger 238—248.

Styphninsäure, Entstehung derselben neben Mononitro-β-Resorcylsäure bei der Einwirkung von starker Salpetersäure auf die β-Resorcylsäure. Analyse. F. v. Hemmelmayr. 26 und 27.

Substitution: Einfluß derselben in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte. R. Kremann. 1271—1310.

Sulfat der Amido-β-Resorcylsäure: Darstg., Eig., Zus. F. v. Hemmelmayr. 43.

— des Hydrochlor-α-i-Cinchonins: Darstg., Eig., Zus. Zd. H. Skraup und R. Zwerger, 899.

— $C_{16}H_{12}O_5 . H_2SO_4$: Entstehung desselben aus dem Triacetylderivat $C_{22}H_{18}O_7$ durch Verseifung mit Schwefelsäure, Eig., Zus., Überführung

durch Acetylierung in das Triacetylderivat $C_{22}H_{18}O_7$. J. Herzig und J. Pollak. 885 u. 886.

Sulfat $C_{16}H_{12}O_5 . H_2SO_4$: Überführung durch Reduktion und nachherige Acetylierung in Tetraacetylderivat $C_{16}H_8(OC_2H_3C)_4$. J. Herzig und J. Pollak. 887.

Sulfitablauge von der Zellulosegewinnung: Auffindung von Vanillin in derselben. V. Grafe 1001—1004.

Syn-Dypnonoxim: Darstg. aus Dypnon und Hydroxylamin in schwach saurer Lösung, Eig., Zus., Kristallform, Umlagerung durch Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure in das Antidypnonoxim. F. Henrich und A. Wirth. 433—436.

— Acetylderivat desselben. F. Henrich und A. Wirth. 436 u. 437.

— Einwirkung von Phenylcyanat auf dasselbe. Entstehung eines Urethans hiebei. F. Henrich und A. Wirth. 437 u. 438.

— Reduktion mit Natrium und Alkohol zum 1. 3 Diphenyl-3-Methylallylamin. F. Henrich und A. Wirth. 438 u. 439.

— Beckmannsche Umlagerung desselben zum Anilid der β-Methylzimtsäure. F. Henrich und A. Wirth. 440 u. 441.

T.

Teerfarbstoffe: Verhalten derselben gegenüber Stärke, Kieselsäure und Silikaten. W. Suida. 1107—1143.

Tertiärbutylcarbinol: Darstg. desselben durch Reduktion des Amids der Trimethylessigsäure mit Natrium in Oktylalkohol, Identifizierung durch das Semicarbazon des Brenztraubensäureesters. R. Scheuble und E. Loebl. 1094—1096.

— Darstg. durch Reduktion des Amids der Trimethylessigsäure mit Natrium in Äthylalkohol. R. Scheuble und E. Loebl 1099 u. 1100.

Tetraacetylderivat $C_{16}H_8(OC_2H_3O)_4$: Darstg. aus dem Sulfat $C_{16}H_{12}O_5H_2SO_4$ durch Reduktion und nachherige Acetylierung. Zus. J. Herzig und J. Pollak. 887.

Tetraacetyltetramethyltetraoxyxanthen: Darstg. aus dem Tetramethyltetraoxyxanthen, Eig., Zus., Oxydation zum Tetraacetyltetramethyltetraoxyxanthydrol. F. Wenzel und A. Schreier. 675—677.

Tetraacetyltetramethyltetraoxyxanthydrol: Darstg. desselben aus dem Tetraacetyltetramethyltetraoxyxanthen durch Oxydation, Eig., Zus. F. Wenzel und A. Schreier. 676 u. 677.

— Entstehung desselben aus dem Tetramethyltrioxyfluoron durch Acetylierung. F. Wenzel und A. Schreier. 677—679.

Tetrachlorbenzoylbenzoesäure: Darstg. aus Tetrachlorphtalsäureanhydrid durch Einwirkung von Benzol und Aluminiumchlorid, Chlorid der Säure, isomere Methylester. H. Meyer. 1189 u. f.

Tetrachlorbenzoylbenzoesäurechlorid: Darstg. und Eig., Überführung in den Methylester. H. Meyer. 1190 u. f.

Tetrahydrometaoxazin: Entstehung von Derivaten desselben bei der Einwirkung von Aldehyden (Formaldehyd, Isobutyraldehyd, Benzaldehyd) auf das Diacetonalkamin, das Methyldiacetonalkamin und das Äthyldiacetonalkamin. M. Kohn 817—849; 850—864.

4, 5, 4', 5'-Tetramethoxy-2, 2'-Dinitrodibenzyl: Entstehung desselben neben 6-Nitrohomoveratrol und 2-Carboxy-5, 6-Dimethoxyphenoxyessigsäure bei der Zersetzung des Dinitrotetramethylhämatoxylons mit Kali. J. Herzig und J. Pollak. 889—893.

Tetramethyl-*o*-diamidobenzalazin: Darstg. aus Dimethyl-*o*-amidobenzaldehyd und Hydrazin, Eig., Zus. P. Cohn und A. Blau. 373 u. 374.

Tetramethyltetrabromtetraketooktohydroxanthydrolmonomethyläther: Darstg. aus dem Tetramethyltrioxyfluoron durch Einwirkung von Brom bei Anwesenheit von Methylalkohol, Eig., Zus. F. Wenzel und A. Schreier. 679 und 680.

Tetramethyltetraoxyxanthen: Darstg. desselben aus dem Tetramethyltrioxyfluoron durch Reduktion, Eig., Zus., Acetylierung. F. Wenzel und A. Schreier. 672—676.

Tetramethyltrioxyfluoron: Darstg. der Schwefelsäureverbindung desselben durch Kondensation des Dimethylphloroglucins und seines Aldehyds mit konzentrierter Schwefelsäure in Eisessiglösung, Eig., Zus. F. Wenzel und A. Schreier. 666—668.

— Darstg. der Salzsäureverbindung desselben durch Kondensation des Dimethylphloroglucins und seines Aldehyds mit konzentrierter Salzsäure, Eig., F. Wenzel und A. Schreier. 668.

— Darstg. desselben aus der Salzsäureverbindung, Eig., Zus., Entstehung desselben bei der Darstg. des Dimethylphloroglucinaldehyds nach Gattermann, F. Wenzel und A. Schreier. 669.

— Darstg. der Schwefelsäureverbindung desselben aus dem Methylenbisdimethylphloroglucin durch Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure. F. Wenzel und A. Schreier. 670 u. 671.

— Überführung desselben durch Reduktion in das Tetramethyltetraoxyxanthen. F. Wenzel und A. Schreier. 672—675.

— Acetylierung desselben, Entstehung des Tetraacetyltetramethyltetraoxyxanthydrols hiebei. F. Wenzel und A. Schreier. 677—679.

— Einwirkung von Brom auf dasselbe bei Anwesenheit von Methylalkohol Entstehung des Tetramethyltetrabromtetraketooktohydroxanthydrolmonomethyläthers hiebei neben einem Monobromprodukt. F. Wenzel und A. Schreier. 679—681.

Thioglykolsäure: Entstehung aus ν-Phenylrhodaninsäure unter dem hydrolysierenden Einfluß von Basen neben Kohlensäure, Schwefelwasserstoff und symmetrischem Diphenylthioharnstoff. R. Andreasch und A. Zipser. 166 u. 167.

— Einwirkung auf Methylsenföl, Entstehung der ν-Methylrhodaninsäure hiebei. R. Andreasch und A. Zipser. 167 u. 168.

— Einwirkung auf Äthylsenföl, Entstehung der ν-Äthylrhodaninsäure hiebei. R. Andreasch und A. Zipser. 173 u. 174.

α-Thiomilchsäure: Einwirkung auf Phenylsenföl, Entstehung der β-Methyl-γ-Phenylrhodaninsäure hiebei, R. Andreasch und A. Zipser. 178 u. 179.

Titanchlorid: Erstarrungspunkt desselben. F. Emich. 911.

Titanfluorid: Entstehung desselben aus Baryumtitanfluorid durch Glühen, Eig., Zusammensetzung. F. Emich. 909 u. 910.

o-**Tolidin:** Überführung desselben durch Oxalsäure in das *o*-Tolidinoxalat und durch Oxalester in das Oxalyl-*o*-Tolidin. P. C. Taussig. 383—386.

— Überführung in den *o*-Tolidinharnstoff durch Erhitzen mit Harnstoff. P. C. Taussig. 386 u. 387.

o-**Tolidinharnstoff:** Darstg. durch Kondensation von Tolidin mit Harnstoff, Eig., Zus., Entstehung aus Oxalyl-*o*-Tolidin durch Erhitzen mit rotem Quecksilberoxyd. P. C. Taussig. 386 u. 387.

o-**Tolidinoxalat:** Darstg., Eig., Zus. P. C. Taussig. 383 und 384.

m-**Toluidin:** Einwirkung von Harnstoff unter Bildung des *m*-Ditolylharnstoffs. P. C. Taussig. 382.

o-**Toluidin:** Gleichgewicht zwischen demselben und Nitrosodimethylanilin. R. Kremann. 1316—1318.

p-**Toluidin:** Entstehung desselben bei der Einwirkung von Barythydrat auf das Anhydrid der Ditolyltaurocarbaminsäure neben Kohlensäure und *p*-Tolyltaurin. H. Wolfbauer. 684—686.

— Gleichgewicht zwischen demselben und Nitrosodimethylanilin. R. Kremann. 1314—1316.

Toluol: Kondensation desselben mit Diphensäureanhydrid, Entstehung der Fluorenonkarbonsäure neben Toluyl-(4)-Fluorenon hiebei. H. Pick 980 u. 981.

p-**Toluyl-*o*-benzoesäure:** Darstg. und Eig. der isomeren Methylester. H. Meyer. 1187 u. 1188.

Toluyl-(4)-Fluorenon: Entstehung desselben durch Kondensation von Diphensäureanhydrid mit Toluol sowie durch Kondensation des Chlorids der Fluorenonkarbonsäure mit Toluol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid, Eig., Zus., Phenylhydrazon; Überführung in das (4)-Tolylfluoren. H. Pick. 980—985.

(4)-Tolylfluoren: Darstg. aus dem Toluyl-(4)-fluorenon durch Zinkstaubdestillation, Eig., Zus. H. Pick. 984 u. 985.

p-**Tolylimino-*p*-tolylcarbaminthioäthylen:** Oxydation desselben zum Anhydrid der Ditolyltaurocarbaminsäure. H. Wolfbauer. 683 u. 684.

m-**Tolyloxamid:** Überführung durch Erhitzen mit rotem Quecksilberoxyd in den *m*-Ditolylharnstoff. P. C. Taussig. 382 und 383.

p-**Tolyltaurin:** Entstehung desselben neben Kohlensäure und *p*-Toluidin bei der Spaltung des Ditolyltaurocarbaminsäureanhydrids mit Barythydrat, Eig., Zus., Barytsalz. H. Wolfbauer. 684—686.

— Anwesenheit desselben in den Mutterlaugen von der Oxydation des *p*-Tolylimino-*p*-tolylcarbaminthioäthylens. H. Wolfbauer. 686.

Traubenzucker: Benzylphenylhydrazon desselben siehe Benzylphenylhydrazon des Traubenzuckers.

— siehe auch unter Glukose.

Triacetylderivat $C_{22}H_{18}O_7$: Darstg. durch reduzierende Acetylierung des Brasileïns, Eig., Zus., Verseifung durch Schwefelsäure zum Sulfat $C_{16}H_{12}O_5H_2SO_4$. J. Herzig und J. Pollak. 884 u. 885.

— Entstehung desselben aus dem Sulfat $C_{16}H_{12}O_5H_2SO_4$ durch Acetylierung. J. Herzig und J. Pollak. 886.

Tribromnitromethan: Entstehung desselben neben Dibromnitromethan bei bei der Einwirkung von Wasser auf das Dibromnitroacetamid. F. Ratz 725 u. 726.

Trihydrochlorcinchonin: Verhalten desselben beim Erhitzen mit Salzsäure im Rohr, Entstehung von Hydrochlor-α-*i*-Cinchonin hiebei. Zd. H. Skraup u. R. Zwerger. 902.

— Entstehung desselben bei der Einwirkung von Salzsäure auf das β-*i*-Cinchonin. Zd. H. Skraup u. R. Zwerger. 903.

Trimethyläther der Gallussäure: Entstehung durch Verseifung des Triäthersters, Zus. J. Herzig und J. Pollak. 511.

Trimethyläther der Pyrogallocarbonsäure: Entstehung aus dem Ätherester durch Verseifung. J. Herzig und J. Pollak. 510.

Trimethyläther des Gallussäureesters: Darstg. aus dem Monomethyläther des Gallussäureesters durch Einwirkung von Diazomethan, Zus., Verseifung zur Triäthersäure. J. Herzig und J. Pollak. 511.

Trimethylätherpyrogallocarbonsäuremethylester: siehe Trimethyläther des Gallussäureesters.

Trimethylätherpyrogallocarbonsäuremethylester: siehe Trimethylätherester der Pyrogallocarbonsäure.

Trimethylätherester der Pyrogallocarbonsäure: Entstehung geringer Mengen desselben bei der Einwirkung von Diazomethan auf den Monomethylätherester neben Diätherester, Verseifung zur Triäthersäure. J. Herzig und J. Pollak. 509 u. 510.

— Entstehung desselben neben Diätherester bei der Einwirkung von Kali und Dimethylsulfat auf die Pyrogallocarbonsäure. J. Herzig und J. Pollak. 518.

Trimethylbrasilon: Umwandlungsprodukt desselben, Überführung des Umwandlungsproduktes in das β-Acetyltrimethyldehydrobrasilin. J. Herzig und J. Pollak. 880 u. 881.

Trimethylenbromid: Einwirkung von Wasser auf dasselbe unter verschiedenen Versuchsbedingungen. Entstehung von Propionaldehyd, Aceton, Trimethylenglykol und Kondensationsprodukten des Acetons (Mesityloxyd? Phoron?) hiebei. M. Rix. 267—273.

Trimethylenglykol: Entstehung desselben bei der Einwirkung von Wasser auf Trimethylenbromid. M. Rix. 270 u. 273.

— Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf dasselbe, Entstehung von Propionaldehyd und Aceton hiebei. M. Rix. 273—276.

Trimethylessigsäureamid: Reduktion desselben zum Tertiärbutylcarbinol Natrium in Oktylalkohol. R. Scheuble und E. Loebl. 1094—1096.

— Reduktion zum Tertiärbutylcarbinol mit Natrium in Äthylalkohol. R. Scheuble u. E. Loebl. 1099 u. 1100.

2, 2, 4-Trimethylpentan-1-3-Diol: siehe Oktoglykol.

1, 4, 5-Trimethylphlorotriol: Kondensation mit Salizylaldehyd, Entstehung eines Fluoronderivates hiebei, das bei der Entmethylierung des 5, 7-Dimethyl-8-Oxyfluoron liefert. J. Liebschütz und F. Wenzel. 324 u. 325.

1, 5, 6-Trimethylphlorotriol: Kondensation desselben mit Salizylaldehyd. Entstehung eines Produktes, das nicht als ein Fluoronderivat aufzufassen ist. J. Liebschütz und F. Wenzel. 325.

Trinitrobenzol: Gleichgewicht zwischen demselben und Naphtalin. R. Kremann. 1279—1281.

***s*-Trinitrobenzol:** Gleichgewicht zwischen demselben und Anilin. R. Kremann. 1293—1295.

Trinitrodioxybenzol: Entstehung desselben bei der Oxydation des Formononetins mit Salpetersäure, Eig., Silbersalz. F. v. Hemmelmayr. 573 u. 574.

2, 4, 6-Trinitrophenol: Gleichgewicht zwischen demselben und Naphtalin. R. Kremann. 1286.

α-Trinitrotoluol: Gleichgewicht zwischen demselben und Naphtalin R. Kremann. 1275.

Trinitrotoluol: Gleichgewicht zwischen demselben und Anilin. R. Kremann. 1302—1304.

Trinitrotoluol-Naphtalin: Zusatz von indifferenten Stoffen zu dieser in der Schmelze dissoziierenden Verbindung. R. Kremann. 1246—1249.

1, 2, 3-Trioxybenzol-1, 2-Dimethyläther: siehe Pyrogalloldimethyläther.

2, 3, 4-Trioxybenzol-3, 4-Dimethyläther-1-Carbonsäure: siehe Dimethylätherpyrogallocarbonsäure.

2, 3, 4-Trioxybenzol-3, 4-Dimethyläther-1-Carbonsäuremethylester: siehe unter Dimethylätherpyrogallocarbonsäuremethylester.

Triphenylbenzol: Entstehung desselben bei der Kondensation von Formamid mit Acetophenon. M. Reich. 975.

Tyrosin: Anwesenheit desselben in den Wurzelknollen der Sellerie. Identifiziernug durch das Kupfersalz. M. Bamberger und A. Landsiedl. 1033 und 1034.

U.

Umlagerung: Beckmannsche des Syn-Dypnonoxims mit Phosphorpentachlorid zum Anilid der β-Methylzimtsäure. F. Henrich und A, Wirth. 440 u. 441.

Umwandlungsprodukt des Trimethylbrasilons: Verhalten desselben gegen Alkalien, Überführung in den Monomethyläther. J. Herzig und J. Pollak. 881—883.

— siehe auch unter Trimethylbrasilon, Umwandlungsprodukt desselben.

Ungesättigter Aldehyd $C_8H_{14}O$: siehe α-Äthyl-β-Propylacroleïn.

Uran: Trennung desselben von Baryum und von Blei. J. Zehenter. 216.

Uranate: Ansichten über die Konstitution derselben. J. Zehenter. 217 u. 218.

Uranoxyd: Verbindung desselben mit Baryumacetat ($[Ba(C_2H_3O_2)_2 + 3\,UO_3 + 2\,H_2O] + 6^1/_2\,H_2O$): Darstg. durch Stehenlassen von wässerigen Lösungen von Baryumacetat und Uranylacetat im zerstreuten Tageslicht, Überführung durch Erhitzen in Baryumtriuranat BaU_3O_{10}. J. Zehenter. 205—207.

— Verbindung desselben mit Bleiacetat ($[Pb(C_2H_3O_2)_2 + 3\,UO_3 + 2\,H_2O] + 3\,H_2O$): Darstg. derselben durch Stehenlassen einer Lösung von Bleiuranylacetat im zerstreuten Tageslicht. Eig, Überführung durch Erhitzen in Bleitriuranat (PbU_3O_{10}). J. Zehenter. 213—215.

Uranylacetat: Darstg. des Baryumuranylacetates durch Eindampfen seiner wässerigen Lösung mit Baryumacetatlösung bei Anwesenheit von Essigsäure. J. Zehenter. 197 u. 198.

— Verhalten seiner mit Baryumacetatlösung versetzten wässerigen Lösung beim längeren Stehen im zerstreuten Tageslicht, Entstehung der Verbindung $[Ba(C_2H_3O_2)_2 + 3\,UO_3 + 2\,H_2O] + 6^1/_2\,H_2O$ hiebei. J. Zehenter. 205—207.

— Darstg. des Bleiuranylacetates durch Eindampfen der wässerigen Lösung desselben mit Bleiacetatlösung bei Anwesenheit von Essigsäure. J. Zehenter. 208 u. 209.

— und Doppelsalze desselben mit Kaliumacetat, Natriumacetat, Ammoniumacetat, Baryumacetat, Bleiacetat: Tabellarische Übersicht des Verhaltens bei der Hydrolyse. J. Zehenter. 219.

Urethan: Entstehung desselben neben Nitroacetamid aus dem Nitromalonester durch Einwirkung von Ammoniak. F. Ratz. 705.

Urethanderivat aus dem Syn-Dypnonoxim: Darstg. aus dem Oxim durch Einwirkung von Phenylcyanat, Eig., Zus. F. Henrich und A. Wirth. 437 und 438.

V.

Valenz, chemische: Zum Begriffe derselben. J. Billitzer. 745—773.

Vanillin: Kondensation desselben mit ν-Phenylrhodaninsäure zur β-*p*-Oxy-*m*-Methoxylbenzyliden-ν-Phenylrhodaninsäure. R. Andreasch und A. Zipser. 163.

— Kondensation mit ν-Allylrhodaninsäure zur β-*p*-Oxy-*m*-Methoxylbenzyliden-ν-Allylrhodaninsäure. R. Andreasch und A. Zipser. 164.

— Kondensation mit ν-Methylrhodaninsäure zur β-*p*-Oxy-*m*-Methoxylbenzyliden-ν-Methylrhodaninsäure. R. Andreasch und A. Zipser. 171 u. 172.

— Kondensation mit ν-Äthylrhodaninsäure zur β-*p*-Oxy-*m*-Methoxylbenzyliden-ν-Äthylrhodaninsäure. R. Andreasch und A. Zipser. 176 u. 177.

— Auffindung desselben in der Sulfitablauge von der Zellulosegewinnung. V. Grafe. Analyse. 1001—1004.

Vanillin: Nachweis desselben in der Holzsubstanz, Identifizierung durch das Zinksalz, Isolierung aus dem Zinksalz. V. Grafe. 1010—1012.

Verseifungsprozeß: Theorie desselben: 1. Das Vorhandensein von Di- und Monoacylhydrinen in partiell verseiften Fetten ist nicht nachweisbar. 2. Die Verseifung von Fetten durch Kali in inhomogener Lösung verläuft praktisch quadrimolekular. R. Fanto. 919—928.

X.

***m*-Xylidin:** Gleichgewicht zwischen demselben und Nitrosodimethylanilin. R. Kremann. 1319—1322.

Z.

Zimtaldehyd: Kondensation mit ν-Methylrhodaninsäure zur β-Cinnamylen-ν-Methylrhodaninsäure. R. Andreasch und A. Zipser. 172 u. 173.

— Kondensation mit ν-Äthylrhodaninsäure zur β-Cinnamylen-ν-Äthylrhodaninsäure. R. Andreasch und A. Zipser. 177 u. 178.

Zinkchlorid: Einwirkung desselben auf Kaliumchromat in wässeriger Lösung, Entstehung des Kaliumzinkchromates ($4\,ZnO.K_2O.4\,CrO_3.3\,H_2O$) hiebei; Feststellung der Bedingungen, unter denen dieses Doppelsalz entsteht. M. Gröger. 520 u. f.

— Einwirkung desselben auf Natriumchromat in wässeriger Lösung, Entstehung des basischen Zinkchromates $4\,ZnO.CrO_3.3\,H_2O$ hiebei. M. Gröger. 525 u. 526.

— Einwirkung desselben auf Ammoniumchromatlösung, Entstehung der Verbindung $2\,ZnO.(NH_4)_2O.2\,CrO_3.H_2O$ hiebei. M. Gröger. 526—528.

Zinkchromat, basisches ($4\,ZnO.CrO_3.3\,H_2O$): Entstehung desselben aus Kaliumzinkchromat durch Einwirkung von kochendem Wasser. M. Gröger. 520 u. 521.

— basisches ($4\,ZnO.CrO_3.3\,H_2O$): Entstehung desselben durch Einwirkung von Zinkchlorid auf Natriumchromat in wässeriger Lösung. M. Gröger 525 u. 526.

Zinkchromit: ($8\,ZnO + 3\,Cr_2O_3$). Entstehung desselben aus Kaliumzinkchromat durch Glühen neben Kaliumchromat und Sauerstoff. M. Gröger. 522.

Zinkvitriol: Bestimmung des Schwefelsäuregehaltes durch Fällung mit alkoholischer Strontiumchloridlösung. R. Silberberger. 247 u. 248.

Zinnchlorür: Anwendung beim mikrochemischen Nachweis des Goldes. J. Donau. 545—554.

Zinntetrachlorid: Überführung desselben in das Kaliumzinnfluorid durch Fluorkalium. F. Emich. 911.

— Überführung desselben durch Fluorwasserstoffsäure und Chlorbaryum in das Baryumzinnfluorid. F. Emich. 912.

Zinntetrajodid: Siedepunkt desselben. F. Emich. 911.

Zuckernachweis: mikrochemischer mittels essigsauren Phenylhydrazins. E. Senft. 400 u. f.

Formel-Register.

C_1-Gruppe.

CHN	Blausäure.
CH_2O	Formaldehyd.
CH_2O_2	Ameisensäure.
CH_5N	Methylamin.
CHON	Cyansäure.
CH_3ON	Formamid.
CH_4ON_2	Harnstoff.
CO_2NBr_3	Tribromnitromethan.
CHO_2NBr_2	Dibromnitromethan.

C_2-Gruppe.

C_2H_4	Äthylen.
$C_2H_4O_2$	Essigsäure.
$C_2H_4Br_2$	Äthylenbromid.
C_2H_6O	Äthylalkohol.
C_2H_7N	Dimethylamin.
C_2H_7N	Äthylamin.
C_2H_3NS	Methylsenföl.
$C_2H_4O_2S$	Thioglykolsäure.
$C_2H_4O_3N_2$	Methazonsäure.
$C_2H_4O_3N_2$	Nitroacetamid.
C_2H_5ON	Acetamid.
$C_2H_2O_3N_2Br_2$	Dibromitroacetamid.
$C_2H_3O_3N_2Br$	Monobromnitroacetamid.

C_3-Gruppe.

$C_3H_4O_4$	Malonsäure.
C_3H_6O	Aceton.
C_3H_6O	Propionaldehyd.
$C_3H_6O_2$	Propionsäure.

$C_3H_6Br_2$	Trimethylenbromid.
$C_3H_8O_2$	Trimethylenglykol.
$C_3H_4O_4N_2$	isomere Spaltungsprodukte $C_3H_4O_4N_2$ des Isonitrosomalonamids.
$C_3H_5O_3N_3$	Isonitrosomalonamid und Spaltungsprodukt $C_3H_5O_3N_3$.
$C_3H_5O_4N_3$	Nitromalonamid.
C_3H_5NS	Äthylsenföl.
$C_3H_6O_3S$	α-Thiomilchsäure.
$C_3H_6O_2N_2$	Malonamid.
$C_3H_6O_3N_2$	Methylderivat des Nitroacetamids.
C_3H_7ON	Aminoaceton.
$C_3H_7O_2N$	Alanin.
—	Urethan.
$C_3H_4O_4N_3Br$	Bromderivat des Nitromalonamids.

C_4-Gruppe.

C_4H_8O	Butyraldehyd.
—	Isobutyraldehyd.
—	Methyläthylketon.
$C_4H_8O_2$	Buttersäure.
—	Isobuttersäure.
$C_4H_{10}O$	Isobutylalkohol.
$C_4H_{10}O_2$	Butan-1, 3-diol.
$C_4H_2O_3Br_2$	Mukobromsäure.
$C_4H_5O_5N$	Methylester der Isonitrosomalonsäure.
$C_4H_5O_5N_3$	Säure $C_4H_5O_5N_3$.
$C_4H_5O_7N_3$	Säure $C_4H_5O_7N_3$.
$C_4H_6O_4N_2$	Monamid des Methylesters der Isonitrosomalonsäure.
—	Methylderivate der beiden isomeren Körper $C_3H_4O_4N_2$.
$C_4H_7O_3N_3$	Methylderivat $C_4H_7O_3N_3$.
—	Methylderivat des Isonitrosomalonamids.
$C_4H_7O_4N$	Asparaginsäure.
$C_4H_7O_5N$	Aminooxybernsteinsäure.
$C_4H_8O_3N_2$	Allophansäureester.
—	Asparagin.
C_4H_9ON	Methyläthylketoxim.
$C_4H_5ONS_2$	ν-Methylrhodaninsäure.

C_5-Gruppe.

$C_5H_8O_3$	Vanillin.
$C_5H_8O_4$	Dimethylmalonsäure.
C_5H_9N	Nitril der Isopropylessigsäure.
$C_5H_{10}O$	Isopropylacetaldehyd.
—	Methylisopropylketon.

$C_5H_{10}O$ Methylpropylketon.
$C_5H_{10}O_2$ Isovaleriansäure und Isopropylessigsäure.
— Isobutyrformaldol.
— Methyloldimethylacetaldehyd.
$C_5H_{10}O_3$ Oxypivalinsäure.
$C_5H_{12}O$ Normalamylalkohol.
— Sekundärbutylcarbinol.
— Tertiärbutylcarbinol.
$C_5H_{12}O_2$ Pentaglykol (Propan-2, 2-dimethyl-1, 3-diol).
$C_5H_{13}N$ Amylamin.
— Amylamin (primäres Sekundärbutylmethylamin).
— Amylamin (primäres Tertiärbutylmethylamin).
$C_5H_4O_3Br_2$ Mukobromsäuremethylester.
$C_5H_7O_2Br$ Bromakrylsäureester.
$C_5H_9O_3N_3$ Äthylderivat $C_5H_9O_3N_3$.
— Äthylderivat des Isonitrosomalonamids.
$C_5H_{10}O_4N_2$ Diamidoglutarsäure.
$C_5H_{11}ON$ Methyläthylessigsäureamid.
— Normalvaleramid.
— Oxim des Isopropylacetaldehyds.
— Trimethylessigsäureamid.
$C_5H_7ONS_2$ ν-Äthylrhodaninsäure.

C_6-Gruppe.

$C_6H_6O_2$ Brenzkatechin.
— Methylfurfurol.
$C_6H_6O_3$ Methylbrenzschleimsäure.
C_6H_7N Anilin.
$C_6H_{10}O$ Mesityloxyd.
$C_6H_{10}O_3$ Oxylakton $C_6H_{10}O_3$.
$C_6H_{12}O$ Capronaldehyd.
$C_6H_3O_8N_3$ Styphninsäure.
— Trinitrodioxybenzol.
C_6H_6NJ *m*-Jodanilin.
— *o*-Jodanilin.
— *p*-Jodanilin.
$(C_6H_9O_5N_6)n$ Polyamid $(C_6H_9O_5N_6)n$.
$C_6H_{11}O_3N_3$ Semicarbazon des Brenztraubensäureesters des Äthylalkohols.
$(C_6H_{11}O_6N_6)n$ Körper $(C_6H_{11}O_6N_6)n$.
$C_6H_{12}O_2N_2$ Kondensationsprodukt aus Isobutyraldehyd und Formamid.
$C_6H_{12}O_4N_2$ Diamidoadipinsäure.
$C_6H_{13}ON$ Diacetonamin.
$C_6H_{15}ON$ Diacetonalkamin.
— β-Oxyisohexylamin.
$C_6H_7ONS_2$ ν-Allylrhodaninsäure.

C_7-Gruppe.

C_7H_8	Toluol.
C_7H_6O	Benzaldehyd.
$C_7H_6O_2$	Benzoesäure.
—	Salizylaldehyd.
$C_7H_6O_4$	β-Resorcylsäure.
$C_7H_6O_5$	Gallussäure.
—	Pyrogallocarbonsäure.
C_7H_8O	Anisol.
$C_7H_8O_3$	Pyrogallolmonomethyläther.
C_7H_9N	*p*-Toluidin.
$C_7H_{10}O_2$	Lacton der 4-Dimethylmethylol-Croton 1-säure.
$C_7H_{14}O_3$	Kondensationsprodukt aus Formisobutyraldol und Acetaldehyd.
$C_7H_{16}O$	Heptylalkohol.
$C_7H_{16}O_3$	Reduktionsprodukt des Kondensationsproduktes aus Formisobutyraldol und Acetaldehyd.
$C_7H_{17}N$	Heptylamin.
C_7H_5NS	Phenylsenföl.
$C_7H_5O_3N$	*m*-Nitrobenzaldehyd.
—	*p*-Nitrobenzaldehyd.
$C_7H_5O_6N$	Mononitro-β-Resorcylsäure.
$C_7H_6O_3Br_2$	Dibrommethylphloroglucin.
$C_7H_7O_2N$	α-Methylpikolinsäure.
$C_7H_7O_3Br$	Monobrommethylphloroglucin.
$C_7H_7O_4N$	Monoamido-β-Resorcylsäure.
C_7H_8NBr	5-Brom-2-Aminotoluol.
$C_7H_{10}O_2Br_2$	Dibromid des Lactons der 4-Dimethyl-Methylol-Croton-1-säure.
$C_7H_{11}O_6N$	Nitromalonester.
$C_7H_{14}O_2N_2$	Kondensationsprodukt aus Propionaldehyd und Acetamid.
—	Nitrosoverbindung der Base aus Formaldehyd und Diacetonalkamin.
$C_7H_{14}O_6N_2$	Ammoniumsalz des Nitromalonesters.
$C_7H_{15}ON$	Base aus Formaldehyd und Diacetonalkamin.
—	Methyldiacetonamin.
—	Önanthylsäureamid.
$C_7H_{15}O_3N$	Oxim des Kondensationsproduktes aus Formisobutyraldol- und Acetaldehyd.
$C_7H_{17}ON$	Methyldiacetonalkamin.
$C_7H_4O_3NCl$	*o*-Chlor-*m*-Nitrobenzaldehyd.
$C_7H_5O_3N_2Cl$	Oxim des *o*-Chlor-*m*-Nitrobenzaldehyds.
C_7H_6ONCl	2-Chlor-5-Amidobenzaldehyd.
$C_7H_7ON_2J$	*m*-Jodphenylharnstoff.
—	*o*-Jodphenylharnstoff.
—	*p*-Jodphenylharnstoff.

C_8-Gruppe.

$C_8H_4O_3$	Phtalsäureanhydrid.
$C_8H_6O_3$	Phtalaldehydsäure.
—	Piperonal.
$C_8H_6O_4$	Phtalsäure.
C_8H_8O	Acetophenon.
$C_8H_8O_2$	Anisaldehyd.
$C_8H_8O_3$	Anissäure.
$C_8H_8O_3$	Vanillin.
$C_8H_8O_5$	Methylphloroglucincarbonsäure.
—	Monomethylätherpyrogallocarbonsäure.
$C_8H_{10}O_3$	Dimethylphloroglucin.
—	Pyrogalloldimethyläther.
$C_8H_{12}O_4$	Acetylderivat des Oxylaktons $C_6H_{10}O_3$.
$C_8H_{12}O_5$	Lactonsäure der (1-Oxy-2, 2-Dimethyl-2-Methylol-)-Äthylmalonsäure.
$C_8H_{14}O$	α-Äthyl-β-Propylacroleïn.
—	Körper $C_8H_{14}O$.
$C_8H_{16}O_2$	Isobutyraldol.
$C_8H_{18}O_2$	Oktoglykol.
—	Oktomethylenglykol.
$C_8H_7O_5Br$	Brommethylphloroglucincarbonsäure.
$C_8H_7O_6N$	Mononitro-β-Resorcylsäuremethylester.
$C_8H_9O_2N$	Anthranilsäuremethylester.
$C_8H_{15}ON$	Oxim des Körpers $C_8H_{14}O$.
$C_8H_{16}O_2N_2$	Korksäureamid.
—	Kondensationsprodukt aus Isobutyraldehyd und Acetamid.
$C_8H_{16}O_6N_2$	Dioxydiaminokorksäure.
$C_8H_{17}ON$	Base aus Formaldehyd und Methyldiacetonalkamin.
—	Athyldiacetonamin.
—	Dimethyldiacetonamin.
$C_8H_{19}ON$	Dimethyldiacetonalkamin.
—	Äthyldiacetonalkamin.
C_8H_3ONJ	*m*-Jodacetanilid.
—	*o*-Jodacetanilid.
—	*p*-Jodacetanilid.

C_9-Gruppe.

C_9H_8O	Zimtaldehyd.
$C_9H_8O_3$	Phtalaldehydsäuremethylester.
$C_9H_{10}O_4$	Dimethylphloroglucinaldehyd.
$C_9H_{10}O_5$	Dimethylägergallussäure.
—	Dimethylätherpyrogallocarbonsäure.
—	Monomethylätherpyrogallocarbonsäuremethylester.

$C_9H_{12}O_3$	Pyrogalloltrimethyläther.
—	1, 4, 5-Trimethylphlorotriol.
—	1, 5, 6-Trimethylphlorotriol.
$C_9H_{14}O$	Phoron.
$C_9H_{20}O_2$	Enneamethylenglykol (Nonan 1, 9-diol).
$C_9H_{22}N_2$	Enneamethylendiamin.
$C_9H_7O_7N$	Monoacetylprodukt der Mononitro-β-Resorcylsäure.
$C_9H_8O_3N_2$	Imidophtalonaminsäure.
$C_9H_{10}O_3N_2$	*m*-Nitro-*o*-dimethylamidobenzaldehyd.
$C_9H_{11}ON$	Dimethyl-*o*-Amidobenzaldehyd.
$C_9H_{11}O_3N$	Tyrosin.
$C_9H_{11}O_3N_3$	Oxim des *m*-Nitro-*o*-Dimethylamidobenzaldehyds.
$C_9H_{11}O_4N$	6-Nitrohomoveratrol.
$C_9H_{12}ON_2$	Oxim des Dimethyl *o*-Amidobenzaldehyds.
$C_9H_{16}O_7N_2$	Caseansäure.
$C_9H_{17}O_2N$	Acetylderivat der Base aus Formaldehyd und Diacetonalkamin.
$C_9H_{17}O_3N_3$	Semicarbazon des Brenztraubensäureesters des Sekundärbutylcarbinols.
$C_9H_{18}O_2N_2$	Azelaïnsäureamid.
$C_9H_{19}ON$	Base aus Formaldehyd und Äthyldiacetonalkamin.
$C_9H_7ONS_2$	*v*-Phenylrhodaninsäure.
$C_9H_8O_2NCl$	2-Chlor-5-Acetamidobenzaldehyd.
$C_9H_9O_2N_2J$	Acetyl-*m*-Jodphenylharnstoff.
—	Acetyl-*o*-Jodphenylharnstoff.
—	Acetyl-*p*-Jodphenylharnstoff.
$C_9H_{13}O_3NS$	*p*-Tolyltaurin.
$C_9H_{22}ONJ$	Jodmethyladditionsprodukt des Dimethyldiacetonalkamins.

C_{10}-Gruppe.

$C_{10}H_6N_2$	Chinaldinsäurenitril.
$C_{10}H_8O_5$	Phtalonmethylestersäure.
$C_{10}H_8N_2$	Phenylpyrimidin.
$C_{10}H_{10}O_3$	Phtalaldehydsäureäthylester.
$C_{10}H_{10}O_4$	Isophtalsäureester.
—	Phtalsäureester.
$C_{10}H_{10}O_5$	Opiansäure.
$C_{10}H_{12}O_5$	Dimethyläthergallussäuremethylester.
—	Dimethylätherpyrogallocarbonsäuremethylester.
—	Trimethyläther der Gallussäure.
—	Trimethyläther der Pyrogallocarbonsäure.
$C_{10}H_{18}O$	α-Isopropyl-β-Isobutyl-Acroleïn.
$C_{10}H_{20}O_2$	Aldol des synthetischen Isopropylacetaldehyds.
$C_{10}H_{20}O_3$	Oxysäure $C_{10}H_{20}O_3$.
$C_{10}H_{20}O_4$	Oxypivalinsäureester des Propan-2, 2-Dimethyl-1, 3-Diols.

$C_{10}H_{22}O_2$	Dekamethylenglykol.
$C_{10}H_7O_2N$	Chinaldinsäure.
$C_{10}H_8ON_2$	Chinaldinsäureamid.
$C_{10}H_{12}O_6N_2$	Dinitrodihydrocuminsäure.
$C_{10}H_{13}O_2N$	*o*-Aminomesitylensäuremethylester.
—	*p*-Aminomesitylensäuremethylester.
$C_{10}H_{20}O_2N_2$	Kondensationsprodukt aus Capronaldehyd und Acetamid.
—	Nitrosoverbindung der Base aus Isobutyraldehyd und Diacetonalkamin.
—	Sebacinsäureamid.
$C_{10}H_{21}ON$	Base aus Isobutyraldehyd und Diacetonalkamin.
$C_{10}H_{21}O_2N$	Oxim des Valeraldols.
$C_{10}H_9ONS_2$	β-Methyl-ν-Phenylrhodaninsäure.

C_{11}-Gruppe.

$C_{11}H_{10}O_6$	Hemimellithsäuredimethylester.
—	Hemimellithsäuremonoäthylester.
$C_{11}H_{12}O_5$	Pyrogalloldiacetylmonomethyläther.
$C_{11}H_{12}O_5$	Acetylderivat des Pyrogallolmonomethyläthers.
$C_{11}H_{12}O_7$	2-Carboxy-5, 6-Dimethoxyphenoxyessigsäure.
$C_{11}H_{14}O_5$	Trimethyläther des Gallussäureesters.
—	Trimethylätherpyrogallocarbonsäuremethylester.
$C_{11}H_{18}O_5$	Acetylderivat des Kondensationsproduktes aus Formisobutyraldol und Acetaldehyd.
$C_{11}H_9O_2N$	Chinaldinsäuremethylester.
$C_{11}H_9O_4N$	Phtalylalanin.
$C_{11}H_{11}O_5N$	2-Carboxylbenzoyl-α-Aminopropionsäure.
$C_{11}H_{14}O_6N_2$	Methylester der Dinitrodihydrocuminsäure.
$C_{11}H_{15}O_2N$	Diäthylanthranilsäure.
$C_{11}H_{23}ON$	Base aus Isobutyraldehyd und Methyldiacetonalkamin.
$C_{11}H_8O_3N_2S_2$	β-*m*-Nitrobenzyliden-ν-Methylrhodaninsäure.
—	β-*p*-Nitrobenzyliden-ν-Methylrhodaninsäure.
$C_{11}H_9ONS_2$	β-Benzyliden-ν-Methylrhodaninsäure.

C_{12}-Gruppe.

$C_{12}H_{12}O_6$	Hemimellithsäuretrimethylester.
$C_{12}H_{14}O_6$	Acetylderivat des Dimethylätherpyrogallocarbonsäuremethylesters.
$C_{12}H_{20}O$	Körper $C_{12}H_{20}O$.
$C_{12}H_{24}O_3$	Octoglykolmonoisobutyrat.
$C_{12}H_{26}O$	Dodecylalkohol.
$C_{12}H_{14}O_7N_2$	Acetylderivat der Dinitrodihydrocuminsäure.
$C_{12}H_{24}O_5N_2$	Caseïnsäure.

$C_{12}H_{25}ON$	Laurinsäureamid.
$C_{12}H_9O_3NS_2$	β-Methylen-3, 4-Dioxybenzyliden-ν-Methylrhodaninsäure.
$C_{12}H_{10}O_3N_2S_2$	β-*m*-Nitrobenzyliden-ν-Äthylrhodaninsäure.
$C_{12}H_{11}ONS_2$	β-Benzyliden-ν-Äthylrhodaninsäure.
$C_{12}H_{11}O_2NS_2$	β-*o*-Oxybenzyliden-ν-Äthylrhodaninsäure.
—	β-*p*-Methoxylbenzyliden-ν-Methylrhodaninsäure.
$C_{12}H_{11}O_3NS_2$	β-*p*-Oxy-*m*-Methoxylbenzyliden-ν-Methylrhodaninsäure.

C_{13}-Gruppe.

$C_{13}H_{14}N_2$	Benzylphenylhydrazin.
—	Kondensationsprodukt aus Aminoaceton und Benzaldehyd.
$C_{13}H_{14}O_6$	Hemimellithsäuredimethyläthylester.
$C_{13}H_{16}O_7$	Methylester der 2-Carboxy-5, 6-Dimethoxyphenoxyessigsäure.
$C_{13}H_{20}N_2$	Reduktionsprodukt des Kondensationsproduktes aus Aminoaceton und Benzaldehyd.
$C_{13}H_{24}O_4$	Diacetat des Enneamethylenglykols.
$C_{13}H_{10}O_5N_4$	*m*-Dinitrocarbanilid.
$C_{13}H_{12}ON_2$	Diphenylharnstoff.
—	Carbanilid.
$C_{13}H_{12}N_2S$	Diphenylthioharnstoff.
$C_{13}H_{13}O_4N$	Phtalyl-α-Aminopropionsäureäthylester.
$C_{13}H_{18}O_2N_2$	Nitrosoverbindung der Base aus Benzaldehyd und Diacetonalkamin.
$C_{13}H_{19}ON$	Base aus Benzaldehyd und Diacetonalkamin.
$C_{13}H_9O_2N_2Cl$	*o*-Chlor-*m*-Nitrobenzylidenanilin.
$C_{13}H_{10}O_2N_2Cl$	Phenylhydrazon des *o*-Chlor-*m*-Nitrobenzaldehyds.
$C_{13}H_{10}O_3N_2S_2$	β-*m*-Nitrobenzyliden-ν-Allylrhodaninsäure.
—	β-*p*-Nitrobenzyliden-ν-Allylrhodaninsäure.
$C_{13}H_{11}ONS_2$	β-Cinnamylen-ν-Methylrhodaninsäure.
$C_{13}H_{11}O_3NS_2$	β-Methylen-3, 4-Dioxybenzyliden-ν-Äthylrhodaninsäure.
$C_{13}H_{13}O_2NS_2$	β-*p*-Methoxylbenzyliden-ν-Äthylrhodaninsäure.
$C_{13}H_{13}O_3NS_2$	β-*p*-Oxy-*m*-Methoxylbenzyliden-ν-Äthylrhodaninsäure.

C_{14}-Gruppe.

$C_{14}H_{26}$	Kohlenwasserstoff $C_{14}H_{26}$.
$C_{14}H_8O_3$	Diphensäureanhydrid.
—	Diphenylenketoncarbonsäure (2).
—	Fluorenonmethylsäure (1).
$C_{14}H_9N$	2-Cyanfluoren.
$C_{14}H_{10}O_2$	Fluorencarbonsäure (2).
$C_{14}H_{10}O_3$	*o*-Benzoylbenzoesäure.
—	Fluoron $C_{14}H_{10}O_3$.
$C_{14}H_{10}O_4$	*p*-Oxybenzoylbenzoesäure.

$C_{14}H_{12}O_2$	Benzylbenzoesäure.
$C_{14}H_{14}N_4$	*o*-Diamidobenzalazin.
$C_{14}H_{16}O_5$.	Mekoninmethyläthylketon.
$C_{14}H_{16}N_2$	*o*-Tolidin.
$C_{14}H_{26}Br_2$	Dibromid $C_{14}H_{26}Br_2$.
$C_{14}H_{28}O$	Körper $C_{14}H_{28}O$.
$C_{14}H_{30}O_2$	Butyronpinakon.
$C_{14}H_6O_3Cl_4$	Tetrachlorbenzoylbenzoesäure.
$C_{14}H_7O_2Cl$	Fluorenonkarbonsäurechlorid.
$C_{14}H_9O_2Cl$	Benzoylbenzoesäurechlorid und Säurechlorid der Benzoylbenzoesäure.
$C_{14}H_9O_3Br$	Fluoron $C_{14}H_9O_3Br$.
$C_{14}H_{10}O_6N_4$	*m*-Dinitrooxanilid.
$C_{14}H_{12}O_2N_2$	Oxanilid.
$C_{14}H_{17}O_5N$	Mekoninmethyläthylketoxim.
$C_{14}H_{21}ON$	Base aus Benzaldehyd und Methyldiacetonalkamin.
$C_{14}H_{11}O_2N_2Cl$	*o*-Chlor-*m*-Nitrobenzyliden-*o*-Toluidin.
—	*o*-Chlor-*m*-Nitrobenzyliden-*p*-Toluidin.
$C_{14}H_{13}ONS_2$	β-Cinnamylen-ν-Äthylrhodaninsäure.
$C_{14}H_{13}O_3NS_2$	β-*p*-Oxy-*m*-Methoxylbenzyliden-ν-Allylrhodaninsäure.

C_{15}-Gruppe.

$C_{15}H_8O_{10}$ (?),	Galloflavin.
$C_{15}H_{10}O_3$	Methylester der Diphenylenketoncarbonsäure (2).
—	Methylester der Fluorenonmethylsäure (1).
$C_{15}H_{11}N$	α-Phenylchinolin.
$C_{15}H_{12}O_2$	Methylester der Fluorencarbonsäure (2).
$C_{15}H_{12}O_3$	*o*-Benzoylbenzoesäuremethylester.
—	5, 7, Dimethyl-8-Oxyfluoron.
—	*p*-Toluyl-*o*-Benzoesäure.
$C_{15}H_{12}O_4$	Methylester der *p*-Oxybenzoylbenzoesäure.
$C_{15}H_{14}O_2$	Methylester der Benzylbenzoesäure.
$C_{15}H_{14}O_3$	Leukoverbindung des 5, 7-Dimethyl-8-Oxyfluorons.
$C_{15}H_{14}O_4$	Benzoylderivat des Pyrogalloldimethyläthers.
$C_{15}H_{18}O_5$	Mekoninmethylpropylketon.
—	Mekoninmethylisopropylketon.
$C_{15}H_8O_3Cl_4$	Methylester der Tetrachlorbenzoylbenzoesäure.
$C_{15}H_{11}O_3Br$	Monobromprodukt des 5, 7-Dimethyl-8-Oxyfluorons.
$C_{15}H_{14}ON_2$	*o*-Tolidinharnstoff.
$C_{15}H_{16}ON_2$	*m*-Ditolylharnstoff.
—	*o*-Ditolylharnstoff.
$C_{15}H_{16}O_2N_4$	Phenylhydrazon des *m*-Nitro-*o*-Dimethylamidobenzaldehyds.
$C_{15}H_{19}O_5N$	Mekoninmethylpropylketoxim.
—	Mekoninmethylisopropylketoxime.
$C_{15}H_{21}O_5N$	Oxysäureamid aus Mekoninmethylisopropylketon.

C_{16}-Gruppe.

$C_{16}H_{10}O_5$	Anhydrid der Phtalaldehydsäure.
$C_{16}H_{14}O$	Dypnon.
$C_{16}H_{14}O_3$	Fluoronderivat aus 1, 4, 5-Trimethylphlorotriol und Salizylaldehyd.
—	Methylester der *p*-Toluyl-*o*-Benzoesäure.
$C_{16}H_{17}N$	1, 3-Diphenyl-3-Methylallylamin.
$C_{16}H_{32}O_2$	Palmitinsäure.
$C_{16}H_{34}O$	Hexadecylalkohol.
$C_{16}H_{12}O_3N_2$	Methylester der Phenylphtalazonkarbonsäure.
$C_{16}H_{14}O_2N_2$	Oxalyl-*o*-Tolidin.
$C_{16}H_{14}O_4Br_2$	Dibromdiketodimethyltetrahydroxanthydrolmonomethyläther.
$C_{16}H_{15}ON$	Antidypnonoxim.
—	Syn-Dypnonoxim.
—	Anilid der β-Methylzimtsäure.
$C_{16}H_{16}O_2N_2$	*o*-Oxaltoluid.
—	*m*-Tolyloxamid.
$C_{16}H_{33}ON$	Palmitinsäureamid.
$C_{16}H_{10}O_3N_2S_2$	β-*m*-Nitrobenzyliden-ν-Phenylrhodaninsäure.
—	β-*p*-Nitrobenzyliden-ν-Phenylrhodaninsäure.
$C_{16}H_{11}O_2NS_2$	β-*o*-Oxybenzyliden-ν-Phenylrhodaninsäure.
$C_{16}H_{14}O_2N_2Br_2$	Dibrom-*o*-Oxaltoluid.
$C_{16}H_{15}O_2N_2Br$	Monobrom-*o*-Oxaltoluid.

C_{17}-Gruppe.

$C_{17}H_{13}N$	Diphenylpyridin.
$C_{17}H_{16}O_5$	Tetramethyltrioxyfluoron.
$C_{17}H_{16}O_{12}$	Mellithsäurepentamethylester.
$C_{17}H_{18}O_5$	Tetramethyltetraoxyxanthen.
$C_{17}H_{15}O_4N$	Phtalyl-α-Aminopropionsäurephenylester.
$C_{17}H_{15}O_5Br$	Monobromprodukt $C_{17}H_{15}O_5Br$.
$C_{17}H_{16}O_4Br_2$	Dibromdiketodimethyltetrahydroxanthydrolmonoäthyläther.
$C_{17}H_{20}ON_2$	Dixylylharnstoff.
$C_{17}H_{23}O_6N$	Acetylprodukt des Oxysäureamids aus Mekoninmethylisopropylketon.
$C_{17}H_{11}O_2N_2Cl$	*o*-Chlor-*m*-Nitrobenzyliden-α-Naphtylamin.
$C_{17}H_{13}O_3NS_2$	β-*p*-Oxy-*m*-Methoxylbenzyliden-ν-Phenylrhodaninsäure.
$C_{17}H_{18}O_3N_2S$	Anhydrid der Di-*p*-Tolyltaurocarbaminsäure.

C_{18}-Gruppe.

$C_{18}H_{18}$	Reten.
$C_{18}H_{12}O_3$	Naphtoylbenzoesäure.
$C_{18}H_{16}O_5$	Ononetin.
$C_{18}H_{18}O_{12}$	Mellithsäurehexamethylester.

$C_{18}H_{22}N_4$	Tetramethyl-*o*-Diamidobenzalazin.
$C_{18}H_{34}O_2$	Ölsäure.
$C_{18}H_{38}O$	Oktodecylalkohol.
$C_{18}H_{16}O_6Br_4$	Tetramethyltetrabromtetraketooktohydroxanthydrolmonomethyläther.
$C_{18}H_{17}O_2N$	Acetylderivat des Syn-Dypnonoxims.
$C_{18}H_{20}O_2N_2$	Oxalxylid.
$C_{18}H_{20}O_8N_2$	4, 5, 4′, 5′-Tetramethoxy-2, 2′-Dinitrodibenzyl.
$C_{18}H_{22}O_4N_4$	Phenylglukosazon.
$C_{18}H_{37}ON$	Stearinsäureamid.
$C_{18}H_{13}O_3NS_2$	Acetylderivat der β-*o*-Oxybenzyliden-*v*-Phenylrhodaninsäure.

C_{19}-Gruppe.

$C_{19}H_{14}O_3$	Methylester der Naphtoylbenzoesäure.
$C_{19}H_{18}O_5$	Diacetylderivat der Leukoverbindung des 5, 7-Dimethyl-8-Oxyfluorons.
$C_{19}H_{18}O_6$	Umwandlungsprodukt des Trimethylbrasilons.
$C_{19}H_{19}O_9N$	Nitrotrimethylbrasilon.
$C_{19}H_{21}N_2Cl$	Base $C_{19}H_{21}N_2Cl$.
$C_{19}H_{24}O_4N_4$	Phenyl-Methylphenylglukosazon.
$C_{19}H_{22}ON_2Cl_2$	Allocinchonindichlorid.
$C_{19}H_{23}ON_2Cl$	Hydrochlor-α-*i*-Cinchonin.

C_{20}-Gruppe.

$C_{20}H_{14}O$	2-Benzoylfluoren.
$C_{20}H_{18}O_{10}$	Methylgalloflavin.
$C_{20}H_{18}N_2$	Benzylidenbenzylphenylhydrazon.
$C_{20}H_{20}O_6$	Monomethyläther des Umwandlungsproduktes des Trimethylbrasilons.
$C_{20}H_{20}O_{12}N_2$	Dinitrotetramethylhämatoxylon.
$C_{20}H_{24}ON_2$	Methyl-β-*i*-Pseudocinchonicin.
$C_{20}H_{26}O_4N_4$	Methylphenylglukosazon.
$C_{20}H_{25}ON_2J$	Jodmethylat des β-*i*-Cinchonicins.

C_{21}-Gruppe.

$C_{21}H_{18}$	(4)-Tolylfluoren.
$C_{21}H_{12}O_4$	Fluorenonoylbenzoesäure.
$C_{21}H_{14}O_2$	Toluyl-(4)-Fluorenon.
$C_{21}H_{14}O_3$	*o*-Fluorenoylbenzoesäure.
—	Kondensationsprodukt, gewonnen aus Fluorenonkarbonsäurechlorid und Anisol.
$C_{21}H_{18}O_6$	β-Acetyltrimethyldehydrobrasilin.
$C_{21}H_{34}O$	Laktucol.

$C_{21}H_{40}O_4$	Phellogensäure.
—	Isophellogensäure.
$C_{21}H_{21}O_{10}N$	Acetylderivat des Nitrotrimethylbrasilons.

C_{22}-Gruppe.

$C_{22}H_{14}O_4$	Methylester der Fluorenonoylbenzoesäure.
$C_{22}H_{16}O_3$	Methylester der *o*-Fluorenoylbenzoesäure.
$C_{22}H_{18}O_7$	Triacetylderivat $C_{22}H_{18}O_7$.
$C_{22}H_{19}N$	Körper $C_{22}H_{19}N$.
$C_{22}H_{42}O_3$	Phellonsäure.
—	Isophellonsäure.
$C_{22}H_{41}O_2J$	Jodphellansäure.

C_{23}-Gruppe.

$C_{23}H_{36}O_2$	Laktucon.
$C_{23}H_{30}O_2N_2$	Urethanderivat aus dem Syn-Dypmonoxim.
$C_{23}H_{36}O_2Br_2$	Dibromid des Laktucons.

C_{24}-Gruppe.

$C_{24}H_{18}$	Triphenylbenzol.
$C_{24}H_{44}O_4$	Acetylderivat der Phellonsäure.
$C_{24}H_{46}O_3$	Isophellonsäureäthylester.

C_{25}-Gruppe.

$C_{25}H_{18}O_{15}$(?)	Acetylderivat des Galloflavins.
$C_{25}H_{26}O_9$	Tetraacetyltetramethyltetraoxyxanthen.
$C_{25}H_{26}O_{10}$	Tetraacetyltetramethyltetraoxyxanthydrol.
$C_{25}H_{26}O_{11}$	Ononin.
$C_{25}H_{28}O_4N_4$	Phenyl-Benzylphenylosazon.

C_{26}-Gruppe.

$C_{26}H_{25}O_2N_2$	Benzoylbase $C_{26}H_{25}O_2N_2$.

C_{27}-Gruppe.

$C_{27}H_{20}ON_2$	Phenylhydrazon des Toluyl-(4)-Fluorenons.

C_{28}-Gruppe.

$C_{28}H_{20}$	Dibenzalanthracen.
$C_{28}H_{18}O_4$	Dilakton $C_{28}H_{18}O_4$.
$C_{28}H_{21}Br$	Monobromdibenzylanthracen.
$C_{28}H_{22}O$	Oxydibenzylanthracen.

C_{29}-Gruppe.

$C_{29}H_{32}O_{12}$	Hexaacetylmethylenbisdimethylphloroglucin.

C_{30}-Gruppe.

$C_{30}H_{24}O_2$	Acetat des Oxydibenzylanthracens.
$C_{30}H_{26}O$	Äthoxyldibenzylanthracen.

C_{34}-Gruppe.

$C_{34}H_{28}N$	Anilinderivat des Dibenzylanthracens.

C_{53}-Gruppe.

$C_{53}H_{100}O_6$	Dipalmitinölsäureglycerid.

C_{56}-Gruppe.

$C_{56}H_{40}$	Dibenzalanthracen (bimolekulares).
$C_{56}H_{42}O$	Körper $C_{56}H_{42}O$.

C_{57}-Gruppe.

$C_{57}H_{108}O_6$	Distearinölsäureglyzerid.